14.d.17.

CHEMICAL LABORATORY,
ST. THOMAS'S HOSPITAL
MEDICAL SCHOOL.

KING'S College LONDON

TOMHIJ QD28 P4

Library

PELOUZE, JULES
TRAITÉ DE CHIMIE
GÉNÉRALE
1854-1857

201111123 0

KING'S COLLEGE LONDON

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE L. MARTINET, RUE MIGNON, 2.

14. d. 17.

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A L'ANALYSE CHIMIQUE, A L'INDUSTRIE,
A L'AGRICULTURE
ET A L'HISTOIRE NATURELLE

PAR

**J. PELOUZE**
Membre de l'Institut,
président de la Commission des monnaies,

**E. FREMY**
Professeur de chimie à l'École polytechnique
et au Muséum d'histoire naturelle.

**DEUXIÈME ÉDITION.**

TOME DEUXIÈME.

PARIS
LIBRAIRIE DE VICTOR MASSON
17, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1854

774152
Tarnu

COLLEGE
LONDON

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE.

# MÉTAUX.

## GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX.

Tous les métaux sont solides à la température ordinaire, à l'exception du mercure, qui est liquide.

La plupart des métaux possèdent un éclat particulier qu'on désigne sous le nom d'*éclat métallique ;* ils le perdent quand on les amène à un grand état de division : ils se présentent alors sous la forme de poudres ordinairement noires ou grises qui redeviennent brillantes lorsqu'on les frotte avec un corps dur.

Les métaux pris en masse sont tous opaques, mais la lumière peut les traverser s'ils sont réduits en feuilles d'une grande minceur. C'est ainsi qu'une feuille d'or battu paraît verte lorsqu'on l'interpose entre l'œil et la lumière.

La couleur ordinaire des métaux est le blanc gris ; cependant l'or est jaune, le cuivre est d'un rouge particulier.

Les métaux sont en général inodores; cependant l'étain, le cuivre, le fer, le plomb, exhalent une odeur désagréable, surtout quand on les frotte avec la main.

Quelques métaux ont une saveur particulière et désagréable, le fer et l'étain, par exemple.

Les métaux sont plus lourds que l'eau, à l'exception toutefois du potassium et du sodium : l'écrouissage augmente ordinairement leur densité. Nous donnons, dans le tableau suivant, la densité des principaux métaux.

*Densité des principaux métaux.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Platine. | laminé | 22,069 | Cuivre rouge fondu | 8,788 |
| | passé à la filière | 21,041 | Molybdène | 8,611 |
| | forgé | 20,333 | Cadmium | 8,604 |
| Or | forgé | 19,361 | Nickel fondu | 8,279 |
| | fondu | 19,258 | Cobalt fondu | 7,811 |
| Iridium | | 18,680 | Fer en barre | 7,788 |
| Tungstène | | 17,600 | Fer fondu | 7,207 |
| Mercure | | 13,548 | Manganèse | 7,500 |
| Palladium | | 11,300 | Étain fondu | 7,291 |
| Rhodium | | 10,649 | Zinc fondu | 6,861 |
| Plomb fondu | | 11,352 | Antimoine fondu | 6,712 |
| Argent fondu | | 10,474 | Chrôme | 5,900 |
| Osmium | | 10,000 | Titane | 5,300 |
| Bismuth fondu | | 9,822 | Sodium | 0,972 |
| Cuivre en fil | | 8,878 | Potassium | 0,865 |

La dureté des métaux est très variable ; quelques uns, comme le plomb, l'étain, sont très mous ; d'autres, comme le fer, l'antimoine, sont fort durs ; la présence de petites quantités de carbone, d'arsenic, de phosphore, augmente en général la dureté des métaux.

La ductilité est la propriété que possèdent les métaux de s'allonger en fils, lorsqu'on les étire en les faisant passer à la filière.

La malléabilité est la propriété dont jouissent les métaux de se réduire en feuilles minces par l'action du marteau ou du laminoir. Les métaux ou les alliages qui ont subi l'action du marteau, de la filière ou du laminoir, deviennent presque toujours durs et cassants ; pour continuer à les réduire en fils ou en lames, il faut les recuire de temps en temps et les laisser refroidir lentement. Les métaux sont différemment ductiles et malléables ; nous classerons ici les principaux métaux d'après l'ordre de leur ductilité et de leur malléabilité.

| *Ordre de ductilité.* | *Ordre de malléabilité.* |
|---|---|
| Or. | Or. |
| Argent. | Argent. |
| Platine. | Cuivre. |
| Fer. | Étain. |
| Cuivre. | Platine. |
| Zinc. | Plomb. |
| Étain. | Zinc. |
| Plomb. | Fer. |

La malléabilité et la ductilité sont en général augmentées par la chaleur.

La ténacité est la force qui s'oppose à la rupture ; cette propriété est très variable pour les différents métaux. On compare la ténacité des mé-

taux entre eux en recherchant les poids qui déterminent la rupture de fils de même diamètre ; des fils métalliques de 2 millimètres de diamètre rompent sous les poids suivants :

| | k. | | k. |
|---|---|---|---|
| Fer | 249,159 | Or | 68,216 |
| Cuivre | 137,399 | Étain | 24,200 |
| Platine | 124,000 | Zinc | 12,710 |
| Argent | 85,062 | Plomb | 9,000 |

La ténacité des métaux diminue généralement avec la température, à part quelques exceptions. La ténacité de l'argent décroît plus rapidement que la température ; le contraire a lieu pour le cuivre, l'or, le platine et le palladium. La ténacité du fer est plus faible à 100° qu'à 0°, mais à 200° elle est plus forte qu'à 0°.

Le tableau suivant indique les variations que présente la ténacité de différents métaux mesurée à 0°, à 100° et à 200° ; les résultats de l'expérience ont été ramenés par le calcul à une même section de 1 millimètre carré :

| | à 0°. | à 100°. | à 200°. |
|---|---|---|---|
| | k. | k. | k. |
| Or | 18,400 | 15,224 | 12,878 |
| Platine | 22,625 | 19,284 | 17,277 |
| Cuivre | 25,100 | 21,873 | 18,215 |
| Argent | 28,324 | 23,266 | 18,577 |
| Palladium | 36,481 | 32,484 | 27,077 |
| Fer | 205,405 | 191,725 | 210,270 |

(M. Baudrimont.)

Quand les métaux sont élastiques et sonores, ces propriétés sont d'autant plus développées qu'ils ont plus de dureté. Cette remarque paraît s'étendre aux alliages : ainsi le bronze, formé de cuivre et d'étain, est plus dur et aussi plus sonore que chacun de ces deux métaux.

La cassure présente différents aspects importants à considérer dans les métaux, car ils permettent souvent de les distinguer les uns des autres. Ainsi la cassure est *lamelleuse* dans le bismuth, l'antimoine, *grenue* dans l'étain, etc.

Les métaux peuvent affecter des formes cristallines régulières, qui sont en général, l'octaèdre, le cube ou les formes qui en dérivent. Quelques métaux cristallisent en rhomboèdres, l'antimoine, par exemple.

Les métaux sont de tous les corps simples ceux qui conduisent le mieux la chaleur et l'électricité. Les métaux peuvent être rangés dans l'ordre suivant par rapport à la conductibilité pour la chaleur :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Or | 10000 | Fer | 3743 |
| Argent | 9730 | Zinc | 3638 |
| Platine | 9810 | Étain | 3039 |
| Cuivre | 8932 | Plomb | 1796 |

(M. Despretz.)

On peut classer ainsi les différents métaux d'après leur conductibilité électrique :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre | 10000 | Fer | 1580 |
| Or | 9360 | Étain | 1550 |
| Argent | 7360 | Plomb | 830 |
| Zinc | 2850 | Mercure | 345 |
| Platine | 1880 | Potassium | 133 |

(M. Becquerel.)

La fusibilité des métaux est très variable. Les uns, comme le plomb, l'étain, fondent bien au-dessous du rouge ou même au-dessous de 100°, comme le potassium ; d'autres, comme le platine, le rhodium, l'iridium, ne fondent qu'au foyer de fortes lentilles ou à la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

Le tableau suivant donne l'ordre de fusibilité des principaux métaux :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mercure | — 39° | Manganèse. | — Entre la fonte et le fer. |
| Potassium | + 58 | Nickel. | — *idem.* |
| Sodium | 90 | Fer forgé | 2118° |
| Étain | 230 | Palladium | Presque infusibles, s'agglomérant seulement à un feu de forge violent. |
| Bismuth | 246 | Molybdène | |
| Plomb | 312 | Uranium | |
| Cadmium | 360 | Tungstène | |
| Zinc | 370 | Chrôme | |
| Antimoine | 432 | Titane | |
| Argent | 1022 | Cérium | Infusibles au feu de forge le plus violent ; fusibles au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. |
| Cuivre | 1092 | Osmium | |
| Or | 1102 | Iridium | |
| Fonte grise | 1587 | Rhodium | |
| Acier. — Entre la fonte et le fer. | | Platine | |

## ACTION DES MÉTALLOÏDES EN GÉNÉRAL SUR LES MÉTAUX.

Le chlore, le brôme, l'iode, le soufre, l'arsenic se combinent très facilement avec la plupart des métaux ; le phosphore s'unit directement à certains métaux, surtout à ceux de la première section ; les combinaisons du carbone, du silicium et du bore avec les métaux sont peu nombreuses et s'obtiennent en général par des moyens indirects.

## ACTION DE L'OXYGÈNE, DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE ET DE L'EAU SUR LES MÉTAUX.

Quelques métaux, comme le potassium, le sodium, absorbent l'oxygène à la température ordinaire ; mais la plupart des métaux ne sont oxydés par l'oxygène qu'à l'aide d'une température plus ou moins élevée. Quelques métaux tels que l'or, le platine, le palladium, le rhodium, l'iri-

dium, n'absorbent l'oxygène à aucune température. Certains métaux, comme le fer, le cobalt, etc., obtenus dans un état de division extrême, en réduisant leurs oxydes par l'hydrogène, absorbent l'oxygène de l'air à la température ordinaire en devenant incandescents.

L'air sec agit sur les métaux comme l'oxygène, mais avec moins d'énergie; l'air humide oxyde les métaux plus rapidement que l'air sec; il se forme alors des oxydes qui sont ordinairement hydratés et carbonatés.

Plusieurs métaux peuvent décomposer l'eau à la température ordinaire, tels sont le potassium et le sodium; d'autres, comme le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, etc., n'agissent sur l'eau qu'à une température voisine du rouge. Certains métaux tels que l'or, le platine, n'exercent aucune action sur l'eau, même sous l'influence d'une température rouge.

Les acides déterminent quelquefois l'action de l'eau sur certains métaux à une température à laquelle ces métaux ne décomposent pas l'eau; l'oxygène de l'eau s'unit dans ce cas au métal pour former un oxyde qui se combine avec l'acide, tandis que l'hydrogène se dégage. Certains acides, comme l'acide azotique, l'acide sulfurique concentré, peuvent même céder une partie de leur oxygène aux métaux.

## CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

La meilleure classification des métaux a été proposée par M. Thenard; nous l'adopterons, sauf les modifications introduites par M. Regnault, qui d'ailleurs laissent subsister entièrement les bases de la classification de M. Thenard.

Les métaux sont classés en six sections d'après leur degré d'affinité pour l'oxygène, que l'on constate :

1° Par l'action que l'oxygène exerce sur les métaux;

2° Par l'action de la chaleur sur les oxydes, et par la réduction plus ou moins facile de ces oxydes;

3° Par la décomposition que les métaux font éprouver à l'eau directement ou en présence des acides.

**Première section.** — Les métaux de la première section absorbent l'oxygène à une basse température; leurs oxydes résistent à la température la plus élevée et ne sont décomposés que très difficilement par les corps avides d'oxygène. Ils décomposent l'eau à froid en dégageant de l'hydrogène. Les métaux de cette section sont :

*Le potassium, le sodium, le lithium, le baryum, le strontium, le calcium.*

**Deuxième section.** — Les métaux de la seconde section absorbent l'oxygène à une température peu élevée; leurs oxydes sont en général

aussi difficiles à réduire que les précédents. Mais ces métaux ne décomposent l'eau qu'entre 100 et 200°, et quelquefois seulement au rouge sombre. Les métaux de cette section sont :

*Le glucinium, l'aluminium, le magnésium, le zirconium, le thorium, l'yttrium, le cérium, le lanthane, le didyme, le manganèse, l'uranium, l'erbium et le terbium.*

**Troisième section.** — Les métaux de la troisième section n'absorbent l'oxygène qu'à une température assez élevée ; leurs oxydes, indécomposables par la chaleur, sont facilement réduits par l'hydrogène, le charbon, l'oxyde de carbone. Ces métaux ne décomposent l'eau qu'au rouge ou à la température ordinaire en présence des acides. Les métaux de cette section sont :

*Le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le cadmium, le chrôme, le vanadium.*

**Quatrième section.** — Les métaux de la quatrième section se distinguent des précédents en ce qu'ils ne décomposent pas l'eau en présence des acides, bien qu'ils la décomposent au rouge. Mais comme ils ont une grande tendance à former des acides, ils décomposent l'eau en présence des bases énergiques, comme la potasse. Les métaux de cette section sont :

*Le tungstène, le molybdène, l'osmium, le tantale, le titane, l'étain, l'antimoine*, et probablement, *le niobium, le pélopium et l'ilménium.*

**Cinquième section.** — Les métaux de la cinquième section ne décomposent la vapeur aqueuse que lentement et à une température très élevée ; leurs oxydes ne sont pas réduits par la chaleur. Ces métaux sont :

*Le bismuth, le plomb, le cuivre.*

**Sixième section.** — Cette section comprend les métaux appelés *nobles*, qui ne décomposent pas l'eau, et dont les oxydes sont réduits par la chaleur. Ces métaux sont :

*Le mercure, l'argent, le rhodium, l'iridium, le palladium, le ruthénium, le platine, l'or.*

On peut remarquer que les métaux de la première section forment les bases les plus énergiques ; ceux de la seconde donnent des bases moins énergiques, et quelques uns des acides ; dans la troisième, on trouve, parmi les oxydes d'un même métal, des bases et des acides ; la quatrième donne surtout des acides.

Les métaux sont quelquefois divisés :

1° **En métaux alcalins**, qui sont : *Le potassium, le sodium, le lithium.*

2° **En métaux alcalino-terreux**, qui sont : *Le baryum, le strontium, le calcium.*

3° **En métaux terreux**, qui sont : *L'aluminium, le magnésium, le glucinium, le zirconium, l'yttrium, l'erbium, le terbium, le thorium, le pélopium, le niobium, le cérium, le lanthane, le didyme.*

4° **En métaux proprement dits**, qui sont : *Le manganèse, le fer, le chrôme, le cobalt, le nickel, le zinc, le cadmium, l'étain, le titane, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, l'uranium, le molybdène, le vanadium, le tungstène, le tantale, le mercure, l'argent, l'or, le platine, l'osmium, l'iridium, le rhodium, le palladium, le ruthénium.*

## ALLIAGES.

On donne le nom d'*alliages* aux produits qui résultent de la combinaison ou du mélange de plusieurs métaux.

Les métaux manifestent souvent beaucoup d'affinité les uns pour les autres. Le mercure se combine à la température ordinaire avec un grand nombre de métaux. Quand on plonge du platine en feuilles minces dans de l'étain en fusion, il se produit un grand dégagement de chaleur; il en est de même lorsqu'on mêle du cuivre et du zinc qu'on a d'abord fondus séparément.

Les métaux peuvent former des combinaisons à proportions définies. Ainsi quand on fait fondre de l'étain et du plomb mélangés en proportions quelconques et qu'on suit la marche d'un thermomètre plongé dans le bain métallique, on observe que la température s'abaisse peu à peu et reste toujours stationnaire à 187°. Ce point fixe correspond à la solidification d'un alliage qui peut être représenté par la formule $PbSn^3$. On connaît aussi les alliages $ZnSn^3$,$BiSn^3$,$PbBi^3$ (M. Rudberg). Des expériences analogues ont été faites sur les alliages ternaires de zinc, d'étain et de plomb; on a obtenu un alliage défini $ZnSn^3$,$2PbSn^3$ qui se solidifie à 168°. (MM. Svanberg.)

Le plus souvent, les alliages doivent être considérés comme des mélanges de différents métaux, en excès plus ou moins considérable, avec des combinaisons définies formées par ces mêmes métaux. Ces combinaisons (ou même les métaux isolés lorsque leurs points de fusion sont très éloignés des autres) se séparent pendant le refroidissement du bain métallique et se solidifient successivement en se superposant d'après l'ordre de leurs densités. Ce phénomène est connu sous le nom de *liquation;* on le met quelquefois à profit pour opérer la séparation des métaux et notamment celle du plomb et de l'argent. Il est souvent très difficile d'obtenir des alliages homogènes, à cause des phénomènes de liquation.

Les propriétés physiques des alliages participent en général de celles des métaux qui les composent.

La densité d'un alliage est rarement égale à la densité moyenne des éléments dont il est formé; on ne peut guère citer que les alliages de

cuivre et de bismuth, pour lesquels cette égalité existe. On observe une augmentation de volume quand on fait fondre : l'or avec le cuivre, le fer, l'étain ; le platine avec le plomb ; le fer avec l'antimoine, le bismuth, le zinc ; le cuivre avec le plomb ; l'étain avec le zinc, le plomb, l'antimoine ; le zinc avec l'antimoine ; le mercure avec le bismuth. Il se produit au contraire une diminution de volume quand on fait fondre : l'or avec l'argent, le plomb, le bismuth, le zinc ; l'argent avec le cuivre, le plomb, l'étain, le bismuth, le zinc, l'antimoine ; le plomb avec le zinc, le bismuth, l'antimoine ; le mercure avec l'étain, le plomb ; le bismuth avec l'antimoine. (Kraft et Gellert.)

Le point de fusion d'un alliage est toujours inférieur à celui du métal le moins fusible et très souvent à celui du métal le plus fusible qui entre dans la composition de l'alliage.

Les propriétés chimiques des alliages se composent de l'ensemble des propriétés chimiques de leurs éléments. Cependant les alliages formés par des métaux dont les oxydes peuvent se combiner entre eux s'oxydent bien plus rapidement que les métaux isolés : ainsi l'alliage de 3 parties de plomb et 1 partie d'étain s'enflamme au contact de l'air quand on le chauffe au rouge sombre et se transforme en *potée d'étain* (mélange d'oxydes de plomb et d'étain).

Les alliages se préparent le plus souvent par l'action directe des métaux les uns sur les autres.

---

Nous ne traiterons pas ici d'une manière générale de l'extraction des métaux ; tout ce qui a rapport au gisement et au traitement de leurs minerais sera donné avec détail en parlant de chaque métal en particulier.

---

# GÉNÉRALITÉS SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES.

On donne le nom d'*oxydes métalliques* aux composés binaires formés par la combinaison des métaux avec l'oxygène.

Les oxydes sont divisés en quatre classes, savoir :

1° Les oxydes basiques ;

2° Les oxydes acides (acides métalliques) ;

3° Les oxydes indifférents ;

4° Les oxydes salins.

Les *oxydes basiques* se combinent avec les acides pour former des sels ; ceux qui sont produits par les métaux de la première section ont la propriété de verdir le sirop de violettes, de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, et de faire passer au rouge brun la couleur jaune du curcuma.

Les *oxydes acides* possèdent les propriétés des acides, neutralisent les bases, forment avec elles des sels, et rougissent souvent la teinture de tournesol.

Les *oxydes indifférents* sont ceux qui ne se combinent, ni avec les acides, ni avec les bases. Les bi-oxydes de *baryum*, de *calcium*, de *manganèse*, de *strontium*, etc., sont des oxydes indifférents.

Les *oxydes salins* sont ceux qui résultent de la combinaison de deux oxydes d'un même métal, l'un fonctionnant comme acide, l'autre comme base : ainsi, l'oxyde rouge de manganèse $Mn^3O^4$ peut être considéré comme une combinaison de $Mn^2O^3$ et de $MnO$ : dans ce cas, $Mn^2O^3$ joue le rôle d'acide ; le minium $Pb^2O^3$ est un oxyde salin formé par la combinaison de $PbO^2$ (acide plombique) avec $PbO$ ; l'oxyde de fer magnétique $Fe^3O^4$ peut être représenté par $Fe^2O^3 + FeO$ : le sesqui-oxyde de fer fonctionne alors comme un acide.

Nous présentons dans un tableau général la composition de tous les oxydes classés d'après leurs propriétés chimiques : on remarquera que la même combinaison d'un métal avec l'oxygène peut jouer le rôle d'acide avec les bases fortes, et le rôle de base avec les acides : tels sont les oxydes d'aluminium, de zinc, d'antimoine, le bi-oxyde de cuivre, le protoxyde d'étain, l'oxyde de plomb, etc.

### OXYDES MÉTALLIQUES BASIQUES.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alumine. . . . . | $Al^2O^3$ | Baryte. . . . . | $BaO$ |
| Sesqui-oxyde d'antimoine . . . | $Sb^2O^3$ | Sesqui-oxyde de bismuth. . . . | $Bi^2O^3$ |
| Sous-oxyde d'argent. . . . . | $Ag^2O$ | Oxyde de cadmium . . . . . | $CdO$ |
| Protoxyde d'argent . . . . . | $AgO$ | Chaux. . . . . | $CaO$ |

| | |
|---|---|
| Protoxyde de cérium . . | $CeO$ |
| Sesqui-oxyde de cérium. | $Ce^2O^3$ |
| Protoxyde de chrôme . . | $CrO$ |
| Sesqui-oxyde de chrôme. | $Cr^2O^3$ |
| Oxyde de cobalt intermédiaire. — Composition inconnue. — Donne une dissolution verte avec l'acide oxalique. | |
| Oxyde de cobalt. . . . . | $CbO$ |
| Sesqui-oxyde de cobalt. . Se dissout dans l'acide acétique. | $Cb^2O^3$ |
| Protoxyde de cuivre. . . | $Cu^2O$ |
| Bi-oxyde de cuivre . . . | $CuO$ |
| Protoxyde d'étain . . . . | $SnO$ |
| Protoxyde de fer. . . . . | $FeO$ |
| Sesqui-oxyde de fer . . . | $Fe^2O^3$ |
| Glucine . . . . . | $Gl^2O^3$ |
| Protoxyde d'iridium. . . | $IrO$ |
| Bi-oxyde d'iridium. . . . | $IrO^2$ |
| Lithine. . . . . | $LiO$ |
| Magnésie . . . . . | $MgO$ |
| Protoxyde de manganèse. | $MnO$ |
| Sesqui-oxyde de manganèse. . . . . | $Mn^2O^3$ |
| Protoxyde de mercure. . | $Hg^2O$ |
| Peroxyde de mercure . . | $HgO$ |
| Protoxyde de molybdène. | $MbO$ |
| Bi-oxyde de molybdène. . | $MbO^2$ ? |
| Oxyde de nickel. . . . . | $NiO$ |
| Protoxyde d'osmium. . . | $OsO$ ? |
| Sesqui-oxyde d'osmium . | $Os^2O^3$ ? |
| Bi-oxyde d'osmium . . . | $OsO^2$ |
| Protoxyde de palladium. | $PdO$ |
| Protoxyde de platine . . | $PtO$ |
| Bi-oxyde de platine. . . | $PtO^2$ |
| Protoxyde de plomb. . . | $PbO$ |
| Potasse . . . . . | $KO$ |
| Sesqui-oxyde de rhodium. | $Rh^2O^3$ ? |
| Soude. . . . . | $NaO$ |
| Strontiane. . . . . | $StO$ |
| Protoxyde de titane . . . | $TiO$ |
| Thorine. . . . . | $ThO$ |
| Protoxyde d'uranium (urane). . . . . | $UO$ |
| Sesqui-oxyde d'uranium. | $U^2O^3$ |
| Yttria. . . . . | $YO$ |
| Oxyde de vanadium. . . | $VO^2$ |
| Oxyde de zinc. . . . . | $ZnO$ |
| Oxyde de terbium. . . . | $TrO$ |
| Oxyde d'erbium. . . . . | $ErO$ |

## OXYDES MÉTALLIQUES ACIDES (ACIDES MÉTALLIQUES).

| | |
|---|---|
| Alumine. . . . . | $Al^2O^3,HO$ |
| Oxyde d'antimoine. . . . | $Sb^2O^3,HO$ |
| Acide antimonique. . . . | $Sb^2O^5$ |
| Acide bismuthique. . . . | $Bi^2O^5$ |
| Acide chromique. . . . . | $CrO^3$ |
| Acide perchromique. . . | $Cr^2O^7$ |
| Sesqui-oxyde de chrôme (acide chromeux). . . | $Cr^2O^3,10HO$ |
| Acide cuivrique. — Composition inconnue. | |
| Oxyde de cuivre. . . . . | $CuO,HO$ |
| Protoxyde d'étain . . . . | $SnO,HO$ |
| Acide stannique. . . . . | $SnO^2,HO$ |
| Acide métastannique. . . | $Sn^5O^{10},10HO$ |
| Acide ferrique. . . . . | $FeO^3$ |
| Bi-oxyde d'iridium. . . . | $IrO^2$ |
| Acide iridique. . . . . | $IrO^3$ ? |
| Acide manganique. . . . | $MnO^3$ |
| Acide permanganique. . | $Mn^2O^7$ |
| Peroxyde de manganèse. | $MnO^2$ ? |
| Acide molybdique. . . . | $MbO^3$ |
| Acide aureux (protoxyde d'or). . . . . | $Au^2O$ |
| Acide aurique. . . . . | $Au^2O^3$ |
| Acide osmieux. . . . . | $OsO^3$ |
| Acide osmique. . . . . | $OsO^4$ |
| Bi-oxyde de palladium. . | $PdO^2$ ? |
| Bi-oxyde de platine . . . | $PtO^2$ |
| Protoxyde de plomb. . . | $PbO,HO$ |
| Acide plombique. . . . . | $PbO^2$ |
| Acide tantalique. . . . . | $Ta^2O^3$ |
| Oxyde de titane . . . . . | $TiO$ |
| Acide titanique . . . . . | $TiO^2$ |
| Acide tungstique. . . . . | $TuO^3$ |
| Oxyde de tungstène . . . | $TuO^2$ ? |
| Acide uranique . . . . . | $U^2O^3$ |
| Acide vanadeux . . . . . | $VO^2$ |
| Acide vanadique. . . . . | $VO^3$ |
| Oxyde de zinc. . . . . | $ZnO$ |

### OXYDES MÉTALLIQUES INDIFFÉRENTS.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Peroxyde d'argent | $AgO^2$ | Protoxyde de rhodium | $RhO$ |
| Bi-oxyde de baryum | $BaO^2$ | Sous-oxyde de sodium | $Na^2O$ |
| Bi-oxyde de calcium | $CaO^2$ | Peroxyde de sodium | $Na^2O^3$ |
| Peroxyde de cuivre | $CuO^2$ | Peroxyde de strontium | $StO^2$ |
| Sesqui-oxyde d'iridium | $Ir^2O^3$ | Protoxyde de tantale | $TaO$ |
| Peroxyde de manganèse | $MnO^2$ | Oxyde de tungstène | $TuO^2$ |
| Sesqui-oxyde de nickel | $Ni^2O^3$ | Sous-oxyde d'uranium | $U^4O^3$ |
| Bi-oxyde d'osmium | $OsO^2$ | Protoxyde de vanadium | $VO$ |
| Sous-oxyde de plomb | $Pb^2O$ | Sous-oxyde de zinc | $Zn^2O$ |
| Sous-oxyde de potassium | $K^2O$ | Peroxyde de zinc | $ZnO^2$ |
| Peroxyde de potassium | $KO^2$ | | |

### OXYDES MÉTALLIQUES SALINS.

| | |
|---|---|
| Antimoniate de protoxyde d'antimoine | $(Sb^2O^5,Sb^2O^3)$. |
| Bismuthate de bismuth | $Bi^2O^5,Bi^2O^3$. |
| Chromate de protoxyde de chrôme | $CrO^3,CrO$. |
| Chromate de sesqui-oxyde de chrôme | $CrO^3,Cr^2O^3$. |
| Stannate de protoxyde d'étain | $SnO^2,SnO$. |
| Métastannate de protoxyde d'étain | $Sn^5O^{10},SnO$. |
| Oxyde de fer magnétique | $Fe^2O^3,FeO$. |
| Oxyde de fer des battitures | $(FeO)^4,Fe^2O^3$.<br>$(FeO)^6,Fe^2O^3$. |
| Oxyde rouge de manganèse | $Mn^2O^3,MnO$. |
| Oxydes de cobalt intermédiaires | $CbO,Cb^2O^3$.<br>$(CbO)^4,Cb^2O^3$. |
| Molybdate de molybdène | $(MbO^3)^4,MbO^2$.<br>$(MbO^3)^2,MbO^2$. |
| Plombates de protoxyde de plomb (miniums) | $PbO^2,PbO$.<br>$PbO^2,2PbO$.<br>$PbO^2,3PbO$.<br>$PbO^2,5PbO$. |
| Oxydes intermédiaires de rhodium | $(RhO)^3,Rh^2O^3$<br>$(RhO)^2,Rh^2O^3$ ?<br>$RhO,Rh^2O^3$ |
| Titanate de titane | $TiO^2,TiO$. |
| Oxyde bleu de tungstène | $TuO^3,TuO^2$. |
| Oxydes d'uranium intermédiaires | $(UO)^2,U^2O^3$.<br>$UO,U^2O^3$. |
| Vanadate d'oxyde de vanadium | $VO^3,VO$. |

#### Action de la chaleur sur les oxydes.

Les oxydes des métaux de la 6e section perdent leur oxygène, et sont ramenés à l'état métallique par l'action de la chaleur.

Aucun des autres oxydes n'est réduit complétement par la chaleur.

mais certains acides métalliques, comme l'acide chromique, l'acide ferrique, les acides manganique et permanganique, l'acide plombique, quelques peroxydes, comme ceux de manganèse et de cuivre, perdent une partie de leur oxygène lorsqu'on les chauffe.

Les oxydes métalliques sont d'ailleurs presque tous fixes. La plupart ne fondent qu'à une température très élevée.

### Action de la pile.

Tous les oxydes, à l'exception des oxydes terreux, peuvent être décomposés par la pile. Lorsqu'on met un oxyde en contact avec les deux pôles d'une pile, on voit bientôt le métal réduit apparaître au pôle négatif.

Quand le métal peut s'amalgamer, on facilite la décomposition de l'oxyde en se servant du mercure : on donne à l'oxyde légèrement humecté la forme d'une coupelle que l'on remplit de mercure. Cette coupelle est mise sur une plaque métallique, qui communique avec le pôle positif de la pile, tandis que le pôle négatif est plongé dans le mercure ; on obtient au bout d'un certain temps un amalgame qui, par la distillation, donne le métal de l'oxyde.

### Action de l'oxygène.

Plusieurs oxydes absorbent l'oxygène lorsqu'ils sont en contact avec ce gaz ou avec l'air, soit à la température ordinaire, soit à une température élevée : tels sont les protoxydes de potassium, de sodium, de baryum, de manganèse, d'étain, de cuivre, de plomb, etc.

Les hydrates de protoxyde de fer, d'étain, de cuivre, de manganèse, absorbent rapidement l'oxygène de l'air, et se changent en de nouveaux oxydes qui ont pour formules : $Fe^2O^3$ ; $SnO^2$ ; $CuO$ ; $Mn^2O^3$.

### Action de l'hydrogène.

L'hydrogène réduit sous l'influence de la chaleur les oxydes des quatre dernières sections ; il faut excepter cependant l'oxyde de manganèse et l'oxyde de chrôme.

L'hydrogène ramène à l'état de protoxyde les peroxydes des deux premières sections, ainsi que le peroxyde de manganèse.

Certains oxydes, surtout ceux de la dernière section, sont réduits par l'hydrogène à une température peu élevée.

Les oxydes purs donnent toujours des métaux purs quand on les réduit par l'hydrogène : c'est ainsi que l'on prépare souvent des métaux à l'état de pureté dans les laboratoires.

### Action du carbone.

Le carbone réduit les oxydes métalliques à une température plus ou moins élevée, excepté les oxydes terreux (ou ceux de la deuxième section) et les oxydes alcalino-terreux.

Le carbone, dans son action sur les oxydes, peut produire de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, suivant la proportion du carbone employé et l'affinité du métal pour l'oxygène. Si l'oxyde est facile à réduire comme les oxydes de cuivre et d'argent, on obtient toujours de l'acide carbonique. Si la réduction ne s'opère qu'à une température très élevée et si le charbon est en excès, il se produit de l'oxyde de carbone. Lorsque la réduction a lieu à une température voisine du rouge, on obtient à la fois de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

On se sert du charbon dans les exploitations métallurgiques pour extraire les métaux de leurs oxydes. Le charbon produit, en brûlant, la chaleur nécessaire à la réduction et transforme en même temps l'oxygène de l'oxyde en oxyde de carbone ou en acide carbonique. Les métaux retirés de leurs oxydes par ce moyen retiennent ordinairement une petite quantité de carbone. Le fer, par exemple, obtenu dans les hauts fourneaux, peut contenir depuis 2 jusqu'à 6 centièmes de carbone. Le manganèse et le chrôme réduits par le charbon dans un creuset brasqué retiennent aussi du carbone.

### Action du chlore.

Le chlore décompose la plupart des oxydes et produit des chlorures métalliques en se substituant à l'oxygène des oxydes : la glucine, l'alumine, la thorine et l'yttria, ne sont décomposées par le chlore que sous l'influence du charbon et à une température rouge.

Lorsqu'on soumet les oxydes alcalins et les oxydes alcalino-terreux à l'action du chlore en présence de l'eau, il se produit, suivant la concentration des liqueurs et la quantité de chlore employée, des chlorures métalliques, et des chlorates ou des hypochlorites. A la température de 100°, et sous l'influence du chlore et de l'eau, la magnésie se transforme en chlorure de magnésium et hypochlorite de magnésie.

Vers 100°, la potasse et la soude monohydratées perdent leur oxygène sous l'influence du chlore et se transforment en chlorures de potassium et de sodium.

Un grand nombre d'oxydes, tels que les protoxydes de fer, de manganèse, etc., passent à des degrés supérieurs d'oxydation sous l'influence du chlore en présence de l'eau, et surtout en présence d'une base énergique lorsque les métaux sur lesquels on opère peuvent former des acides.

L'action du brôme et de l'iode sur les oxydes est analogue à celle du chlore.

### Action du soufre.

Le soufre agit en général, à une température élevée, sur les deux éléments des oxydes, et produit des sulfures métalliques, et de l'acide sulfureux ou de l'acide sulfurique. Cette réaction est souvent accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière. Les seuls oxydes qui ne

soient pas attaqués par le soufre sont les bases terreuses. La potasse, la soude, la baryte, la chaux qu'on chauffe légèrement avec du soufre, forment des polysulfures et des hyposulfites ou des polysulfures et des sulfates si la température est élevée.

### Action du phosphore.

Le phosphore agit sous l'influence de la chaleur, sur presque tous les oxydes et produit un mélange de phosphate et de phosphure. Si la réaction se passe en présence de l'eau, on obtient avec les oxydes alcalins et alcalino-terreux un mélange de phosphate et d'hypophosphite, et il se dégage des phosphures d'hydrogène et de l'hydrogène.

### Action des métaux.

L'action des métaux sur les oxydes donne lieu aux phénomènes suivants :

1° Les métaux s'emparent de tout l'oxygène de l'oxyde, en éliminant le métal ; dans ce cas ils se combinent souvent avec le métal réduit pour former un alliage.

2° Dans l'action d'un métal sur un oxyde, il peut se faire une réduction incomplète et un oxyde moins oxygéné que le premier, qui reste libre ou se combine avec l'oxyde qui s'est formé.

3° Le métal peut enfin n'exercer aucune action sur l'oxyde.

Le potassium et le sodium, qui ont une grande affinité pour l'oxygène, décomposent presque tous les oxydes métalliques.

### Préparation des oxydes.

Il existe un grand nombre de procédés de préparation des oxydes; nous ne citerons que les principaux.

On obtient les oxydes métalliques :

1° Par l'action de l'oxygène ou de l'air atmosphérique sur les métaux chauffés au rouge : c'est ainsi que se préparent les oxydes de plomb, de zinc, de cuivre, etc.

2° En attaquant les métaux ou les oxydes par des corps oxydants, tels que l'acide azotique, l'azotate de potasse, le chlorate de potasse.

3° Par la calcination des azotates, des carbonates, quelquefois même des sulfates, des oxalates.

4° Par la voie humide, en précipitant les sels métalliques solubles par la potasse, la soude ou l'ammoniaque. Dans ce cas les oxydes sont presque toujours hydratés.

5° En faisant bouillir dans l'eau un carbonate soluble, avec un oxyde qui forme un sel insoluble avec l'acide carbonique ; l'oxyde du carbonate soluble reste en dissolution : cette méthode n'est applicable qu'aux alcalis.

6° En traitant par l'eau oxygénée certains oxydes hydratés ou en dissolution, tels que les oxydes de cuivre, de zinc, de calcium, de baryum, de strontium, etc.

7° En soumettant à l'influence du chlore certains oxydes, comme les protoxydes de manganèse, de cobalt et de nickel, on fait passer à l'état de chlorure une partie du métal uni à l'oxygène, et l'on obtient un degré d'oxydation plus élevé.

Dans l'action du chlore sur les oxydes métalliques, il se produit des oxydes plus ou moins oxygénés, suivant les proportions respectives d'oxyde et de chlore employées. Ce fait est exprimé par les deux formules suivantes, qui démontrent que dans l'action du chlore sur le protoxyde de manganèse, il peut se produire du sesqui-oxyde ou du peroxyde de manganèse :

$$2MnO + Cl = MnO^2 + MnCl;$$
$$3MnO + Cl = Mn^2O^3 + MnCl. \text{ (M. Berthier.)}$$

Les carbonates des oxydes précédemment désignés peuvent être substitués aux oxydes et produire, comme eux, des peroxydes sous l'influence prolongée du chlore. Dans cette réaction, l'acide carbonique éliminé par le chlore se dégage.

---

# GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.

Avant Lavoisier, le nom de *sel* était appliqué indistinctement à un certain nombre de corps dont la composition et les propriétés ne présentaient souvent aucune analogie entre elles. Il suffisait qu'une substance fût solide, cristallisable, transparente, soluble dans l'eau, pour qu'on lui donnât le nom de sel : ainsi l'acide borique était appelé *sel sédatif de Homberg*. Lavoisier établit le premier la véritable nature des sels et en donna la définition suivante :

*Un sel est un corps formé par la combinaison d'un acide avec une base, dans lequel les propriétés de l'acide et de la base se trouvent plus ou moins neutralisées.*

A l'époque où Lavoisier proposait cette définition du sel, les hydracides n'étaient pas encore connus. On pensait qu'un sel résultait nécessairement de la combinaison d'une base avec un oxacide et devait contenir les éléments de l'acide et de la base. Plus tard, on démontra l'existence d'une nouvelle classe d'acides, les *hydracides*, qui, en s'unissant aux bases, forment en général de l'eau et des composés binaires.

Les chimistes se trouvèrent alors placés dans l'alternative, ou d'abandonner la définition donnée par Lavoisier, ou de rejeter de la classe des sels les composés tels que le sel marin, qui, tout en présentant les propriétés générales des sels, s'en éloignent par leur composition.

Berzelius proposa de donner le nom de *sels haloïdes* aux composés binaires résultant de la réaction des hydracides sur les bases. Les chlorures, les bromures, les iodures, les fluorures, les cyanures, les sulfures, ont été appelés *sels haloïdes*. Le chlore, le brôme, etc., ont pris le nom de *corps halogènes*.

On a même donné plus d'extension encore à la définition du sel, et l'on a proposé d'appliquer indistinctement le nom de sel à tous les composés résultant de l'union de deux composés binaires ayant un élément commun. Ainsi la combinaison du perchlorure d'or ($Au^2Cl^3$) avec un autre chlorure a été considérée comme un *chlorosel*. Les combinaisons des sulfures entre eux ont été nommées des *sulfosels*.

Les sels formés par les oxacides et que l'on nomme *oxysels* peuvent s'unir entre eux pour former des sels doubles : c'est ainsi que le sulfate de potasse se combine avec le sulfate d'alumine et constitue l'*alun*.

Il arrive souvent qu'un oxyde se combine avec un oxysel ou avec un sel

haloïde : c'est ainsi que se produisent les sous-sulfates, les sous-azotates de mercure, de fer; les oxychlorures de calcium, de mercure, etc.

Quelquefois enfin un oxysel peut se combiner avec un sel haloïde (ex. : azotate d'argent et cyanure de mercure).

## PHÉNOMÈNES DE LA SATURATION.

Lorsqu'on ajoute peu à peu une base à un acide, on reconnaît que les propriétés de l'acide et de la base disparaissent graduellement. Il arrive un moment où ces deux corps ont perdu leur saveur caractéristique, leur action sur la teinture de tournesol, etc. : on dit alors que l'*acide est saturé par la base.*

On a donné d'abord le nom de *sels neutres* aux composés salins dans lesquels les propriétés respectives de l'acide et de la base se trouvent *neutralisées.* On verra plus loin que cette expression de *sel neutre* a pris ensuite une autre signification.

On reconnaît le moment où la neutralité est complète, à l'aide des matières colorantes qui se modifient facilement sous l'influence des acides ou des bases libres. Ainsi la teinture de tournesol, le sirop de violettes, la dissolution de la matière colorante du bois de Campêche (hématine), le curcuma, etc., pourront être employés pour obtenir la neutralité d'une liqueur, en saisissant le moment où l'acide et la base auront cessé d'agir sur les réactifs colorés.

La teinture de tournesol est le réactif coloré le plus fréquemment employé pour reconnaître la présence des acides et celle des bases. Il est donc nécessaire de connaître sa composition. Nous empruntons à M. Chevreul les considérations suivantes sur ce réactif.

Le tournesol bleu doit être regardé comme un véritable sel résultant de la combinaison d'une base avec un acide organique qui est rouge. Un acide rougit le tournesol, parce qu'il isole l'acide rouge qui existe dans la teinture de tournesol.

Le sulfate de potasse ne réagit pas sur le tournesol, parce que l'acide sulfurique et la potasse ont une affinité mutuelle assez forte pour que les principes colorants de la teinture de tournesol ne puissent se combiner avec la base ou avec l'acide, de manière à former des composés d'une autre couleur que celle des principes colorants à l'état de pureté. D'où l'on voit que s'il existait une matière colorante assez énergique pour enlever l'acide sulfurique à la potasse, le sulfate de potasse, en présence de cette matière colorante, aurait une réaction acide.

On voit donc que la neutralité d'un sel par rapport aux réactifs colorés est une propriété qui n'est jamais absolue, mais toujours relative. Il pourra même arriver que les indications données par les réactifs colorés soient contradictoires, c'est-à-dire qu'un sel soit *neutre* relativement à

tel réactif coloré, et *acide* ou *alcalin* relativement à tel autre. Ainsi, l'azotate et l'acétate de plomb, qui *rougissent* le tournesol, *bleuissent* l'hématine.

« Un sel absolument neutre, d'après M. Chevreul, serait celui dont » les principes ne pourraient s'unir aux corps avec lesquels ils se com- » binaient avant leur union mutuelle.

» Or, la neutralité, considérée d'une manière absolue, ne peut jamais » s'observer, et les réactifs colorés, employés pour reconnaître la neu- » tralité des sels, ne peuvent donner que des indications relatives. »

On remarquera pourtant que les réactifs colorés, étant éminemment sensibles à l'action des acides et des bases, peuvent servir dans un grand nombre de cas à constater la neutralité des sels, surtout lorsque les bases et les acides qui se combinent sont également énergiques.

Ainsi, on peut employer des réactifs colorés pour reconnaître la neutralité des sels formée par les acides sulfurique, azotique, acétique, oxalique, tartrique, citrique, etc., avec la potasse, la soude, l'ammoniaque. On peut être assuré qu'il reste encore dans une liqueur une certaine quantité de base ou d'acide à saturer, lorsqu'en combinant un acide énergique avec une base également énergique, la liqueur présente une réaction alcaline ou acide aux réactifs colorés.

Si les réactifs colorés peuvent servir à reconnaître la neutralité d'un sel qui contient un acide et une base également énergiques, ils deviennent insuffisants lorsque le sel est formé par la combinaison d'un acide fort et d'une base faible, ou d'une base forte et d'un acide faible. Ainsi, l'acide sulfurique qui forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, des sulfates neutres *aux réactifs colorés*, ne produit que des sulfates acides aux réactifs colorés en s'unissant à l'alumine, au peroxyde de fer, à l'oxyde de cuivre, etc., qui sont des bases moins fortes que la potasse et la soude. On considère alors comme *neutres* les sels dans lesquels le rapport entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base est le même que celui que l'on observe dans les sels de même genre qui sont formés par des bases énergiques et sont neutres aux réactifs colorés.

Ainsi, dans les sulfates neutres de potasse et de soude $KO,SO^3$ et $NaO,SO^3$, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base étant celui de 3 : 1, on a considéré comme des sulfates neutres tous les sulfates dans lesquels ce rapport se retrouvait. Les sulfates de cuivre, de mercure, qui ont pour formules : $CuO,SO^3$ et $HgO,SO^3$, sont regardés comme des sulfates neutres, bien qu'ils rougissent le tournesol.

Lorsque l'acide sulfurique est combiné avec des sesqui-oxydes, c'est-à-dire avec des bases qui contiennent 2 équivalents de métal pour 3 équivalents d'oxygène, pour que le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base soit toujours celui de 3 : 1, le sel neutre devra contenir 3 équivalents d'acide et 1 équivalent de base. Les sulfates

neutres d'alumine, de peroxyde de fer, de sesqui-oxyde de chrôme, auront donc pour formules :

$$Al^2O^3, (SO^3)^3,$$
$$Fe^2O^3, (SO^3)^3,$$
$$Cr^2O^3, (SO^3)^3.$$

Ce que nous venons de dire pour les sulfates s'applique aux autres genres de sels. Ainsi l'azotate de potasse ($KO,AzO^5$) est neutre aux réactifs colorés ; dans ce sel, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 5 : 1. Ce rapport sert à fixer la neutralité de tous les autres azotates, qui seront représentés d'une manière générale par la formule : $MO,AzO^5$.

On voit donc que pour déterminer la neutralité d'un sel contenant un acide et une base inégalement énergiques, les réactifs colorés devenant insuffisants, on se fonde, pour exprimer la neutralité du sel, sur le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base. Ce rapport étant une fois déterminé, on appelle *acides* ou *basiques*, les sels dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est plus grand ou plus petit que celui que l'on a observé dans les sels neutres. Le sel acide est celui qui contient plus d'acide que le sel neutre; le sel basique, celui qui en contient moins.

Nous donnerons ici quelques formules de sels neutres acides et basiques, M représentant 1 équivalent d'un métal quelconque :

| | |
|---|---|
| Sels neutres. . . . . | $MO,SO^3$ |
| Bisulfates. . . . . | $MO,(SO^3)^2$ |
| Sesquisulfates. . . . . | $MO,(SO^3)^{1\frac{1}{2}}$ |
| Sulfates tribasiques . . . . . | $(MO^3),SO^3$ |
| Sulfates sexbasiques. . . . . | $(MO)^6,SO^3$ |
| Azotates neutres . . . . . | $MO,AzO^5$ |
| Azotates bibasiques. . . . . | $(MO)^2,AzO^5$ |
| Azotates tribasiques. . . . . | $(MO)^3,AzO^5$ |
| Carbonates neutres . . . . . | $MO,CO^2$ |
| Bicarbonates . . . . . | $MO,(CO^2)^2$ |
| Sesquicarbonates . . . . . | $(MO)^2,(CO^2)^3$ |
| Carbonates bibasiques. . . . . | $(MO)^2,CO^2$ |
| Carbonates sesquibasiques. . . . . | $(MO)^3,(CO^2)^2$ |

La détermination de la neutralité de toutes les classes de sels ne présenterait pas de difficulté si tous les acides, en se combinant avec les bases énergiques, pouvaient former des sels neutres aux réactifs colorés. Mais il existe un certain nombre d'acides faibles qui s'unissent aux bases énergiques en plusieurs proportions, et ne peuvent dans aucun cas former de sels neutres aux réactifs colorés : tels sont les acides silicique, borique, carbonique, etc. C'est ainsi que l'acide carbonique peut se combiner avec la

potasse dans les proportions suivantes : $KO,CO^2$ — $(KO)^2,3CO^2$ — $KO,2CO^2$. Ces trois sels exerçant une action alcaline sur la teinture de tournesol, on peut se demander quel est celui que l'on doit considérer comme sel neutre.

Quelques chimistes regardent $KO,(CO^2)^2$ comme le carbonate neutre, parce que dans ce sel les propriétés alcalines de la potasse se trouvent mieux neutralisées que dans les autres.

Toutefois on représente généralement les carbonates neutres par $MO,CO^2$, parce que cette classe de carbonates est plus stable que celle qui contient 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent de base.

On peut dire d'une manière générale, que dans les cas où les réactifs colorés ne peuvent plus servir à fixer la neutralité d'une classe de sels, la détermination de la formule du sel neutre présente une grande incertitude.

## LOIS RELATIVES A LA COMPOSITION DES SELS.

Nous rappellerons ici sommairement les lois qui se rapportent à la composition des sels, et que nous avons déjà exposées à l'article *Équivalents chimiques.*

On sait que l'on doit à Wenzel la première détermination des nombres qui représentent les quantités d'acides et de bases qui peuvent se remplacer dans les combinaisons salines.

Wollaston donna le premier la démonstration expérimentale de la loi de Dalton, en prouvant que les quantités d'acides et de bases qui s'ajoutent aux sels neutres pour former des sels acides ou basiques sont en rapport simple avec les proportions qui constituent les sels neutres. Ces quantités sont toujours des multiples par 1 1/2, 2, 3, 4, 5, de la quantité d'acide ou de base qui se trouve dans le sel neutre.

Richter prouva qu'il existe un rapport *constant*, dans les oxysels d'un même genre, entre le poids de l'acide et le poids de l'oxygène de la base.

Berzelius alla plus loin que Richter, en démontrant, par des recherches nombreuses et des travaux analytiques de la plus haute importance, que, pour les sels formés par la combinaison des oxacides avec les bases, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est toujours *simple :* ce rapport est celui de 3 : 1 pour les sulfates, de 5 : 1 pour les azotates, de 2 : 1 pour les carbonates, etc.

Toutefois les travaux de MM. Graham et Liebig sur les acides polybasiques ont prouvé que ces rapports ne sont pas toujours aussi simples que dans les exemples précédents. En effet, dans les citrates neutres le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 11 : 3; dans les phosphates, de 5 : 3, etc.

Lorsqu'un sel se combine avec un autre sel pour constituer un sel

double, la combinaison se fait dans un rapport très simple, qui est exprimé en général par des équivalents égaux des deux sels. Exemples :

$Al^2O^3,(SO^3)^3 + KO,SO^3$ = alun ;
$Au^2Cl^3 + ClK$ = chlorure double d'or et de potassium.

Lorsqu'un sel contient de l'eau de cristallisation, on observe ordinairement un rapport simple entre l'oxygène de l'eau et l'oxygène de l'acide.

On ne peut citer qu'un très petit nombre de cas dans lesquels l'eau de cristallisation entrerait dans les sels par fraction d'équivalent.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SELS.

Les sels sont presque tous solides. Leur couleur est variable, et dépend en général de la nature de la base qu'ils contiennent. Les alcalis, les oxydes terreux et quelques oxydes métalliques forment des sels incolores lorsque les acides auxquels ils sont unis sont eux-mêmes incolores. La plupart des oxydes métalliques, comme ceux de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, de chrôme, de platine, etc., donnent des sels colorés. Lorsque l'acide qui entre dans la composition d'un sel est coloré, comme l'acide chromique et l'acide permanganique, le sel présente une couleur qui rappelle en général celle de l'acide.

La saveur des sels est souvent caractéristique, et dépend presque toujours de la base. Ainsi tous les sels de magnésie sont amers, ceux d'alumine sucrés et astringents, ceux de plomb sucrés et styptiques. Il peut arriver cependant que la saveur des sels tienne à la nature de l'acide : les sulfites, les sulfures, les cyanures présentent une saveur et en général des propriétés organoleptiques qui dépendent surtout de la nature de l'acide qui les a formés. Certains acides peuvent modifier ou même changer complétement la saveur d'une base : ainsi le citrate de magnésie n'a pas la saveur ordinaire des sels de magnésie.

## ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SELS.

La chaleur produit sur les sels des effets qui varient avec la nature de l'acide et celle de la base. Lorsqu'un sel contient beaucoup d'eau de cristallisation, il entre facilement en fusion, sans perdre cette eau, et présente ainsi le phénomène de la *fusion aqueuse*. En continuant à chauffer, l'eau de cristallisation se volatilise, le sel revient à l'état solide et peut entrer une seconde fois en fusion : il éprouve alors la *fusion ignée*.

Certains sels soumis à l'action de la chaleur font entendre un petillement particulier ; on dit alors qu'ils *décrépitent :* lorsqu'on jette le sel marin sur des charbons ardents, il est lancé de tous côtés en produisant une série de petites détonations.

On a attribué pendant longtemps la décrépitation à l'expansion subite de l'eau contenue entre les cristaux ; mais il est démontré aujourd'hui que la volatilisation de l'eau n'est pas la seule cause de la décrépitation, puisque certains sels décrépitent encore par la chaleur lorsqu'on les a desséchés pendant longtemps dans le vide, et qu'on a volatilisé ainsi la petite quantité d'eau interposée entre leurs molécules. La décrépitation doit être attribuée alors à une répartition inégale de la chaleur entre les molécules du sel, qui détermine la rupture des cristaux.

Plusieurs sels soumis à l'action de la chaleur deviennent phosphorescents et conservent cette propriété après le refroidissement : tels sont le fluorure de calcium, quelques sulfures, etc.

Quelques sels et certains oxydes jettent une vive lumière lorsqu'on élève peu à peu leur température ; ils manifestent ensuite des propriétés nouvelles, et sont en général plus difficilement attaqués par les agents de dissolution. M. Regnault attribue ce phénomène d'incandescence à un changement subit qui survient dans la chaleur spécifique des corps.

## ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES SELS.

Tous les sels sont décomposés par la pile lorsqu'ils sont humectés ou dissous. L'acide se rend au pôle positif, et la base au pôle négatif.

On peut mettre en évidence ce mode de décomposition au moyen de l'expérience suivante. On remplit un tube en U d'une dissolution de sulfate neutre de potasse à laquelle on a mêlé du sirop de violettes ; le pôle positif d'une pile étant plongé dans une des branches du tube, et le pôle négatif dans l'autre, la liqueur rougit dans la première branche et verdit dans la seconde. Mais si l'on agite le tube après avoir interrompu le courant, le sulfate neutre se recompose et la dissolution redevient bleue.

Il arrive souvent que la base du sel soumis à l'action du courant électrique se trouve décomposée, et que le métal réduit se rend au pôle négatif, tandis que l'acide et l'oxygène de la base se portent au pôle positif.

M. Faraday, dans ses belles recherches sur les décompositions électrochimiques, a été conduit à établir une loi fondamentale dont voici l'énoncé : *Lorsqu'un même courant traverse successivement plusieurs corps différents pouvant se décomposer sous son influence, les poids des éléments qu'il sépare dans chacun d'eux sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces éléments.*

Si, par exemple, les pôles d'une pile viennent plonger dans deux appareils contenant l'un du chlorure de plomb fondu, l'autre du chlorure d'argent également fondu, et mis en communication par un corps conducteur, le chlore sera transporté dans chaque appareil du côté du pôle positif, le plomb et l'argent du côté du pôle négatif, et le rapport entre

le poids du plomb et le poids de l'argent sera précisément celui qui existe entre l'équivalent du plomb et celui de l'argent.

Pour établir la loi précédente, M. Faraday avait opéré principalement sur des sels neutres. M. Edmond Becquerel a démontré que, dans la décomposition des sels par un courant électrique, c'est toujours un équivalent d'acide qui se transporte au pôle positif, et la quantité correspondante de base qui se rend au pôle négatif, quelle que soit la composition du sel.

Lorsqu'une dissolution saline est décomposée par l'électricité, et que le métal se précipite, on ignore encore, dans l'état actuel de la science, si l'hydrogène de l'eau décomposée a réduit l'oxyde métallique, si l'oxyde a été réduit directement par l'électricité, ou bien enfin si l'hydrogène et l'électricité ont agi simultanément. Il est probable que ces trois cas peuvent se présenter suivant la nature des sels et l'intensité des courants électriques.

En soumettant à l'influence de l'électricité une dissolution saline simple ou contenant plusieurs sels, on constate que les composés qui se fixent autour des lames polaires (électrodes) peuvent être de composition très variable et se combiner entre eux de diverses manières, pour produire des composés secondaires dont il est quelquefois impossible de pouvoir fixer *à priori* la composition. On obtient des produits constants en combinant les effets et en disposant les appareils de manière à faire naître ou à éviter les réactions chimiques.

L'électricité à faible tension a été appliquée dans ces dernières années par M. Becquerel à la préparation d'un grand nombre de corps cristallisés.

M. Becquerel a pu produire au moyen de l'électricité des cristallisations de métaux, d'oxydes, de sulfures, de sels insolubles que l'on n'eût pas obtenues par les procédés ordinaires de cristallisation.

Pour donner une idée de l'importance des travaux de M. Becquerel, nous croyons devoir réunir ici quelques uns des faits qu'il a découverts.

### Métaux cristallisés.

Si l'on verse avec précaution sur une dissolution concentrée de sulfate ou d'azotate de cuivre de l'eau pure ou de l'eau contenant une petite quantité de chlorure de sodium, et qu'on plonge un fil de cuivre dans les deux liquides, en évitant de les mêler, on reconnaît que le bout du fil qui se trouve dans la dissolution de cuivre se couvre peu à peu de cuivre, et que l'autre bout s'oxyde. Cette décomposition est due à l'action d'un appareil électro-chimique, qui fonctionne en vertu des actions réciproques des deux liquides et du métal ; le bout du fil en contact avec la dissolution de cuivre est le pôle négatif.

Pour obtenir une action longtemps prolongée, qui produise de gros cristaux, on se sert d'un tube en U (pl. XIX, fig. 1), dont la courbure

est remplie d'argile humectée. Dans l'une des branches on verse une dissolution de sulfate de cuivre, et dans l'autre une dissolution étendue de chlorure de sodium ; puis on plonge une lame de cuivre dans chaque liquide ; les deux lames sont réunies par un fil métallique. Cet appareil fonctionne comme le précédent ; mais ses effets durent plus longtemps, parce que l'argile s'oppose au mélange des liquides.

On finit par obtenir des cristaux octaédriques de cuivre de plusieurs millimètres de côté. Presque tous les métaux peuvent être obtenus cristallisés par ce procédé ; certaines cristallisations naturelles de cuivre, d'argent, etc., ont pu se produire sous des influences analogues.

### Silicium.

Le premier appareil employé pour obtenir, non seulement le silicium, mais encore le glucinium, le zirconium et l'yttrium, consiste en un tube de verre courbé en U, de 5 millimètres de diamètre, de 1 décimètre de longueur, dans la courbure duquel on introduit de l'argile humectée par une dissolution faible de sel marin ; on place sur l'argile un petit tampon de coton pour éviter le mélange de l'argile et du liquide.

On verse dans une des branches la dissolution de sel marin, et dans l'autre branche la dissolution de silice à décomposer, où plonge une lame de platine. Une lame de zinc est placée dans la branche contenant l'eau salée ; on établit la communication entre les deux lames au moyen d'un fil de platine qu'on a soin de ne pas faire plonger dans l'eau, afin de ne pas affaiblir le courant.

Le second appareil (pl. XIX, fig. 2) consiste en deux tubes de 3 ou 4 millimètres de diamètre et de 1 décimètre de hauteur ; l'une des extrémités de chacun de ces tubes est coiffée d'un linge maintenu par un fil. On y introduit sur une longueur d'environ 1 centimètre de l'argile humectée d'eau salée. Les tubes plongent dans un bocal rempli d'eau salée ; ils sont maintenus dans cette position par un bouchon qui ferme le bocal.

On verse dans un de ces tubes une dissolution saturée de silice en gelée dans l'acide chlorhydrique du commerce, qui contient toujours une petite quantité de fer. On verse dans l'autre tube une dissolution saturée de sel marin ; puis, comme dans l'appareil précédent, on plonge dans cette dissolution une lame de zinc, et, dans l'autre dissolution, une lame de platine que l'on fait communiquer avec la première. Il se produit aussitôt, par suite de l'action de l'eau salée sur le zinc, un courant électrique, dont la direction est telle que la lame de platine est l'électrode négative.

L'action chimique de ce courant décompose l'acide chlorhydrique ; l'hydrogène, se trouvant à l'état naissant, aide à la réduction de la silice ; le chlore de l'acide chlorhydrique, en se transportant sur le zinc, augmente l'énergie de l'action chimique, et par suite celle de l'action décomposante du courant.

La lame de platine se recouvre peu à peu de lamelles cristallines et brillantes ; les premières qui se déposent contiennent du fer provenant de l'acide impur. La petite quantité de fer qui se trouve dans cet acide est nécessaire pour commencer l'action. Ces lamelles cristallines conservent leur éclat tant qu'elles restent sous l'influence du courant ; mais, dès que le courant cesse d'agir, ou qu'elles se trouvent exposées à l'air, elles s'oxydent rapidement et se transforment en silice. Pour conserver les cristaux, on les lave rapidement, on les place sur une feuille de papier joseph pour les sécher, et on les introduit dans un tube où l'on fait le vide, et que l'on ferme ensuite hermétiquement.

Après M. Becquerel, M. Golding Bird s'est servi d'un couple à courant constant, pour obtenir du silicium cristallisé. Dans cette méthode la solution de silice qui contient la lame négative est introduite dans un tube de verre fermé par un diaphragme de plâtre à sa partie inférieure, et plongeant dans une faible solution d'eau salée contenue dans un grand vase où se trouve une lame de zinc. La communication est établie entre les deux lames métalliques et l'appareil voltaïque simple au moyen de fils métalliques.

Nous transcrivons littéralement la description que M. Golding Bird a donnée lui-même de son procédé.

« A la solution de silice employée par M. Becquerel je substituai une » solution de fluorure de silicium dans l'alcool.

» Ayant rempli le plus petit tube de l'appareil décomposant avec cette » solution, et établissant la communication avec la batterie, il se dégagea » des bulles abondantes d'hydrogène sur la surface négative du platine, » ce qui continua pendant huit ou dix heures. Le platine parut alors » terni, et, au bout de vingt-quatre heures, un dépôt abondant de sili- » cium s'était fixé sur le platine, à la surface duquel il adhérait fortement.

» Autour du silicium réduit et suspendu dans le liquide était un nuage » dense de silice gélatineuse. En enlevant promptement la lame de pla- » tine, la plongeant dans l'eau, et la pressant entre deux feuilles de pa- » pier joseph, je la desséchai, afin d'enlever la partie adhérente. Le » silicium était presque noir et granulaire ; vu sous une lentille, il pré- » sentait une tendance à la forme cristalline ; il n'était pas déposé sur le » platine d'une manière confuse et irrégulière, mais en stries longitudi- » nales, qui paraissaient suivre la direction de certaines lignes produites » à la surface de la lame de platine par le décapage qui avait été fait » avec du sable fin et un morceau de liége.

» Le silicium ainsi obtenu devient d'un blanc de neige lorsqu'il est » brûlé à la flamme d'une lampe à alcool, et se détache du platine en » étincelles légères, en se changeant en acide silicique. Il n'est pas très » facile de l'oxyder en entier ; l'acide silicique qui se produit garantissant » le silicium de l'influence oxydante de l'air, même à une température

» rouge. Une portion du silicium détachée du platine ne paraît pas so-
» luble dans l'acide chlorhydrique ; mais lorsque le platine lui-même,
» avec le silicium qui y adhère fortement, est plongé dans l'acide, il en
» résulte une action lente ; des bulles d'hydrogène se dégagent de la sur-
» face du platine, le silicium disparaît très lentement ; la solution étant
» probablement produite par la formation d'un simple circuit voltaïque
» dont le silicium et le platine forment les deux métaux et l'acide le
» fluide excitant. »

Le zirconium et l'aluminium peuvent être isolés par la méthode qui a été appliquée à la préparation du silicium.

### Magnésium.

On peut obtenir le magnésium en suivant la méthode indiquée pour le silicium, ou celle de M. Golding Bird, qui n'est, comme on l'a vu, qu'une modification du procédé de M. Becquerel, avec addition d'un couple.

Lorsqu'on verse dans la branche négative de l'appareil électro-chimique simple une dissolution saturée de chlorure de magnésium, et dans la branche positive une dissolution de chlorure de sodium, et qu'on met ensuite ces deux branches en relation, au moyen de lames de platine, avec une pile à auges de 30 à 60 éléments, on n'obtient pas de magnésium, mais on trouve dans la branche négative de la magnésie et de la soude.

Si l'on ajoute à la solution de chlorure de magnésium un dixième environ de son poids de protochlorure de fer, il se dépose du fer métallique, qui ne se combine pas avec le magnésium, comme il se combinait dans l'expérience précédente avec le silicium, le zirconium, le glucinium.

Mais lorsqu'on opère avec du chlorure de magnésium préparé dans une bassine d'argent, ce chlorure renferme une petite quantité de chlorure d'argent, qui est décomposé par le courant électrique ; il se forme sur la lame négative un dépôt gris, puis des tubercules de même couleur, enfin des cristaux octaédriques d'un blanc argentin qui possèdent toutes les propriétés du magnésium. Le dépôt gris paraît être un alliage d'argent et de magnésium, tandis que les tubercules, qui prennent un brillant métallique sous le brunissoir, sont du magnésium pur. On voit donc que la présence de l'argent a déterminé la réduction du chlorure de magnésium, et que cette réduction a continué lorsque tout le chlorure d'argent a été décomposé. Cette expérience ne réussit pas constamment, ce qui dépend de causes qui n'ont pas encore été bien appréciées.

Les expériences de M. Becquerel ont été faites avec des piles à auges de 30 ou de 60 éléments, chargées avec une solution faible de sel marin, et dont chaque élément présentait une surface de 16 centimètres carrés. Pour diminuer l'intensité du courant, M. Becquerel s'est servi d'un en-

tonnoir de verre dont le bec, de 1 décimètre de long, contenait de l'argile légèrement humectée. L'entonnoir renfermait la dissolution de chlorure de magnésium, et son extrémité plongeait dans la dissolution de sel marin.

En opérant comme M. Golding Bird, on n'a besoin que d'un seul couple.

**Préparation des sulfures simples et des sulfures doubles.**

Le tube en U, précédemment décrit, sert à préparer des sulfures cristallisés ; mais au lieu d'employer un seul tube, on en réunit plusieurs, de manière à former une pile.

Dans l'une des branches de chaque tube, on met une dissolution de monosulfure de potassium ; dans l'autre, une dissolution d'azotate de cuivre ; puis on plonge dans la première dissolution une lame d'argent, et dans l'autre une lame de cuivre. En augmentant suffisamment le nombre des tubes, et humectant l'argile avec la solution d'azotate de cuivre pour faciliter le passage de l'électricité, le courant acquiert bientôt une telle intensité, que souvent on est obligé de diminuer le nombre des couples pour préserver de toute décomposition les corps que l'on veut préparer.

En employant un appareil composé d'une douzaine de tubes, on voit au bout de cinq à six heures des cristaux de cuivre sur les lames de cuivre, et sur les lames d'argent des cristaux octaédriques de sulfure d'argent.

Quand l'appareil a fonctionné pendant quinze jours sans interruption, les lames d'argent se trouvent entièrement transformées en sulfure d'argent sans que leur forme soit changée; toutefois leur volume est augmenté, et les cristaux de sulfure sont semblables à ceux que présentent quelquefois les pièces d'argent qui ont séjourné dans des fosses d'aisances.

**Exposé d'une méthode générale pour obtenir cristallisés divers corps insolubles, tels que le soufre, les sulfates et les carbonates de baryte, de plomb, etc.**

L'appareil que l'on emploie pour former simultanément des sels métalliques, terreux, insolubles, se compose de deux bocaux réunis par un tube recourbé, rempli d'argile humide (pl. XIX, fig. 3). Dans l'un des bocaux, on verse une dissolution de sulfate de cuivre, dans l'autre de l'alcool, et l'on humecte l'argile avec une solution saturée d'azotate de potasse; une lame de plomb est plongée dans l'alcool, une lame de cuivre dans le sel de cuivre : les deux lames sont mises en communication par un fil métallique.

Le sulfate de cuivre ne tarde pas à être décomposé par le courant électrique qui résulte des actions mutuelles des différents corps mis en présence. Du cuivre réduit se dépose sur la lame de cuivre ; l'oxygène et

l'acide sulfurique se transportent du côté de la lame de plomb ; dans ce cas il ne se forme pas de sulfate de plomb, mais une grande quantité de cristaux octaédriques d'azotite de plomb, et quelquefois, suivant l'intensité du courant, des cristaux d'azotate de plomb. Ces résultats prouvent que l'acide sulfurique, en traversant l'argile, décompose l'azotate de potasse, se combine avec la potasse, tandis que l'acide azotique devenu libre se porte sur le plomb.

L'expérience suivante montre le parti que l'on peut tirer de ce genre d'action pour former divers composés.

Si l'on substitue à l'alcool une dissolution alcoolique de sulfocarbonate de sulfure de potassium, sans rien changer à l'appareil, cette dissolution, qui se décompose peu à peu à l'air, se trouve dans des circonstances favorables pour que de faibles actions électro-chimiques apportent des changements dans l'état de combinaison de ses molécules.

Par suite des effets électriques résultant des diverses réactions chimiques, le plomb devient le pôle positif, et le cuivre le pôle négatif. Le cuivre réduit se dépose sur la lame de cuivre ; l'oxygène et l'acide sulfurique sont transportés vers le plomb ; l'acide sulfurique décompose l'azotate de potasse dont l'argile est imprégnée, de sorte que l'oxygène et l'acide azotique passent seuls dans la solution de sulfocarbonate dont les éléments sont oxydés en partie et en partie séparés.

Il se forme d'abord du carbonate de potasse, qui cristallise sur les parois du vase, du sulfate de potasse, du sulfate et du carbonate de plomb, du sulfocarbonate de potassium et de plomb en cristaux aciculaires, enfin du soufre qui cristallise sur la lame de plomb en octaèdres semblables aux cristaux de soufre naturel. Dans l'espace d'un mois, ces cristaux acquièrent quelquefois plus de 1 millimètre de côté.

Les produits varient avec le degré de concentration de la dissolution, et probablement aussi avec l'intensité du courant. Avec une solution alcoolique de sulfocarbonate étendue d'eau, on obtient peu de soufre et une grande quantité de sulfocarbonate de potassium et de plomb.

Ces différences dans les résultats dépendent de l'intensité du courant, des proportions des corps mis en présence, des variations que subissent leurs affinités mutuelles, suivant la conductibilité des liquides et l'énergie de l'action chimique qui produit le courant.

Dans les expériences précédentes, l'acide sulfurique ne détruit la combinaison de la potasse avec l'acide azotique qu'à cause du peu d'énergie de l'action électro-chimique. En effet, lorsque cette action est considérable, tous les acides indistinctement sont transportés au pôle positif.

Le courant électrique dont on s'est servi dans l'expérience précédente provenait de l'action mutuelle des deux liquides mis en relation au moyen de l'argile humide, et de l'action chimique du sulfocarbonate sur le métal qui plonge dans sa dissolution.

Quand la première action est assez énergique, la seconde devient inutile; mais si l'une et l'autre sont faibles, et si les courants qui en résultent sont dirigés dans le même sens, leur réunion devient indispensable pour la production des effets électro-chimiques.

Il arrive souvent que ces deux courants sont si faibles, que la réduction de l'oxyde de cuivre n'a point lieu; il ne se produit plus aucun effet, et il est inutile de pousser plus loin l'expérience: il faut nécessairement changer l'appareil.

Lorsque la lame qui plonge dans le liquide actif est d'or ou de platine, au lieu d'être de plomb ou de cuivre, on n'a plus que les effets électriques résultant de l'action chimique des deux liquides l'un sur l'autre.

Il serait à désirer qu'on opérât toujours sur des solutions qui exerçassent les unes sur les autres des actions chimiques pouvant donner naissance à des courants suffisamment énergiques. On pourrait ainsi étudier facilement les phénomènes de décomposition et de recomposition qui s'opèrent indépendamment de la réaction des éléments transportés sur les métaux qui les reçoivent. On supplée au défaut de réaction des liquides, en opérant avec l'appareil suivant, qui évite l'action de ces éléments sur l'électrode.

Cet appareil est composé de trois bocaux A, A′, A″, rangés sur la même ligne, à peu de distance les uns des autres (pl. XIX, fig. 4).

Le premier est rempli d'une solution d'azotate ou de sulfate de cuivre; le second, de la dissolution de la substance sur laquelle on veut opérer; le troisième contient la solution acide ou saline sur laquelle doit agir le métal oxydable qu'on y plonge, et d'où résulte le courant électrique.

A communique avec A′ au moyen d'un tube de verre recourbé *abc*, rempli d'argile humectée d'une solution dont la nature dépend de l'effet que l'on veut produire dans A′. A′ et A″ communiquent au moyen d'une lame de platine ou d'or *a′ b′ c′*.

On plonge dans A une lame de cuivre poli, et dans A″ une lame de zinc; on réunit ces deux lames au moyen d'un fil de cuivre; enfin on met dans A′ un tube de sûreté *tt* pour connaître la pression intérieure quand il se dégage des gaz. D'après cette disposition, qui est la plus avantageuse pour produire des effets électro-chimiques, l'appareil fonctionne au moyen du couple voltaïque ZC.

On conçoit que le bout de la lame de platine ou d'or qui se trouve dans la solution du bocal A′ soit le pôle positif d'un appareil simple, dont l'action est lente et continue. Toutes les opérations électro-chimiques s'effectuent donc autour de cette base, puisque c'est sur elle que se rendent l'oxygène et l'acide résultant de la décomposition du sel métallique qui se trouve en A.

Supposons que dans le bocal A on mette une dissolution de sulfate de cuivre; dans le bocal A′, une dissolution de sulfocarbonate de potassium;

dans le tube intermédiaire, de l'argile humectée d'une dissolution saturée d'azotate de potasse, et dans le bocal A'', de l'eau salée dans laquelle plonge une lame de zinc.

Aussitôt que le circuit est fermé, le sulfate de cuivre est décomposé ; l'oxygène se rend vers *a'*, ainsi que l'acide sulfurique qui, en passant dans le tube *abc*, déplace l'acide azotique. Ce dernier acide passe avec l'oxygène dans A' ; la présence de ces deux corps détermine alors les changements indiqués précédemment, en exceptant toutefois ceux qui se rapportent à l'oxyde de plomb.

Il convient souvent de placer entre A et A' un quatrième bocal, dans lequel on met une dissolution saline qui doit être décomposée par l'acide sulfurique; de cette manière les effets produits dans le bocal A' ne sont pas interrompus quand tout le sel contenu dans l'argile est décomposé.

Ainsi, pour porter un acide à l'état naissant dans A', il suffit de placer dans l'argile une dissolution qui laisse dégager cet acide sous l'influence de l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate de cuivre.

S'il s'agit au contraire de porter dans A' de l'hydrogène ou un élément électro-négatif, il faut renverser les moyens de communication, et mettre *a'b'c'* à la place de *abc*, et réciproquement.

Enfin, si l'on remplace la lame de platine par une lame d'un métal oxydable, il se forme dans la dissolution intermédiaire un oxyde qui, se trouvant à l'état naissant, concourt à la formation de nouveaux produits.

Voici les résultats de plusieurs expériences :

1° On verse dans le bocal A' une dissolution alcoolique de sulfocarbonate de potassium ; dans le bocal A une dissolution de sulfate de cuivre ; l'argile du tube *abc* est humectée d'une dissolution d'azotate de potasse.

Vingt-quatre heures après, la réaction de l'oxygène et de l'acide azotique sur la dissolution de sulfocarbonate est déjà sensible ; on aperçoit sur le bout *a'* de la lame de platine les produits indiqués ci-dessus, c'est-à-dire des cristaux de soufre et de carbonate neutre de potasse.

2° Le même appareil sert à constater la présence de l'acide azotique et celle de l'acide chlorhydrique dans une dissolution quelconque, même lorsque ces deux acides s'y trouvent en très petite quantité. On remplace la lame de platine *a'b'c'* par une lame d'or ; on met dans le bocal A une dissolution de cuivre ; dans le bocal A' et le tube *abc*, une dissolution du composé qui est supposé renfermer les deux acides en combinaison avec des bases. Dès que l'appareil fonctionne, l'acide sulfurique chasse de leurs combinaisons les deux acides qui se portent, avec l'oxygène provenant de l'oxyde de cuivre, sur le bout *a'* de la lame d'or ; le métal est dissous par l'*eau régale*, qui prend ainsi naissance dans la liqueur.

3° On remplit le bocal A' d'une dissolution de sulfite de potasse, et l'on remplace la lame d'or *a'b'c'* par une lame de cuivre. L'oxygène et l'acide azotique se rendent à l'extrémité *a'* qui est toujours le pôle positif; l'acide

azotique s'empare de la potasse du sulfite, et l'acide sulfureux devenu libre se combine avec l'oxyde de cuivre, qui se forme en même temps ; le sulfite de cuivre forme avec le sulfite de potasse un composé qui cristallise en beaux octaèdres. L'acide azotique qui continue à arriver finit par décomposer ce sulfite double ; il se dégage alors du gaz acide sulfureux, et il se forme du sulfate et de l'azotate de potasse. Le sulfite de cuivre se précipite en cristaux transparents d'un rouge vif.

### Phosphate de fer.

Pour préparer le phosphate de fer, on remplit d'argile humide la courbure d'un tube en U ; dans une des branches on verse une dissolution de phosphate de soude, et dans l'autre une dissolution de sulfate de cuivre ; on plonge dans la première une lame de cuivre, et dans la seconde une lame de fer ; on fait communiquer les deux lames par la partie supérieure.

Le fer étant attaqué, il se produit un courant qui rend le cuivre négatif ; le sulfate de cuivre est décomposé, et le cuivre se dépose sur la lame de même métal, tandis que l'oxygène et l'acide sulfurique se transportent dans l'autre branche.

L'oxygène oxyde le fer ; l'acide sulfurique décompose le phosphate de soude, et met l'acide phosphorique en liberté ; il se forme ainsi du sulfate de soude qui reste dissous, et du phosphate de fer qui se dépose sur la lame de fer, sous la forme de petits tubercules cristallins blanchâtres, qui deviennent d'un beau bleu en subissant l'action prolongée de la pile, ou en restant exposés à l'air. Ces tubercules présentent les mêmes propriétés que le phosphate bleu naturel.

Si l'on accélérait l'action en mettant la lame de fer en communication avec le pôle positif d'une pile d'un certain nombre d'éléments, et la lame de cuivre avec l'autre pôle, on obtiendrait du phosphate de fer ordinaire. La lenteur de la réaction est donc la condition indispensable de la formation du phosphate bleu.

On conçoit que le phosphate bleu de Saint-Yrieix, ainsi que celui des gisements du même genre, ait pu se former dans des circonstances analogues à celles que réalise l'appareil précédent.

### Phosphate d'ammoniaque et de magnésie.

Les procédés électro-chimiques permettent d'obtenir le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé. Dans la branche d'un tube en U qui est destinée à être mise en relation avec le pôle négatif au moyen d'une lame de platine, on verse de l'urine fraîche ; on met du chlorure de magnésium dans l'autre branche, qui communique avec le pôle positif au moyen d'une lame de platine ; l'eau est décomposée, et le dégagement

d'hydrogène est à peine sensible, parce que ce gaz réagit sur l'azote des matières animales pour former de l'ammoniaque.

Le chlorure de magnésium est également décomposé; la magnésie passe dans l'urine, où elle donne naissance à du phosphate ammoniaco-magnésien, qui cristallise sur la lame de platine, en prismes droits à base rhomboïdale, comme dans les calculs urinaires.

En substituant du chlorure de sodium au chlorure de magnésium, il se forme une grande quantité de phosphate ammoniaco-sodique.

On peut obtenir le phosphate ammoniaco-magnésien en remplaçant l'urine par une dissolution de phosphate d'ammoniaque et en opérant comme ci-dessus. La magnésie est transportée dans le tube négatif, et y forme un phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, qui se précipite peu à peu. Si le phosphate d'ammoniaque est dissous dans l'acide azotique, la cristallisation s'opère sans difficulté, et commence dès que l'acide est saturé.

### Oxydes métalliques cristallisés.

On obtient par les méthodes électro-chimiques différents oxydes cristallisés; nous indiquerons d'abord le procédé que l'on suit pour produire le protoxyde de cuivre (pl. XIX, fig. 5).

On introduit du deutoxyde de cuivre dans une éprouvette à pied que l'on remplit d'une solution saturée d'azotate de cuivre. On y plonge ensuite une lame de cuivre, de manière qu'elle soit en contact avec le deutoxyde, et l'on ferme l'éprouvette hermétiquement. Au bout de quelques jours, on commence à apercevoir sur la lame de cuivre de petits cristaux octaédriques, brillants, d'un rouge foncé, de protoxyde de cuivre. Ces cristaux s'accroissent peu à peu.

Les effets produits varient avec la quantité de deutoxyde de cuivre que contient l'éprouvette. Si l'oxyde est en grand excès, il y a d'abord production et cristallisation de protoxyde; la dissolution se décolore peu à peu; on voit bientôt apparaître sur les parois intérieures du tube des cristaux d'azotate d'ammoniaque.

A ce moment, la liqueur ne renferme plus qu'une solution saturée de ce sel, et seulement des traces de cuivre. Quelquefois la dissolution d'azotate d'ammoniaque ne cristallise qu'après un temps assez long. La réaction s'effectue sans le contact de l'air, puisque l'éprouvette est hermétiquement fermée; l'ammoniaque a dû être formée aux dépens de l'hydrogène de l'eau et de l'azote de l'acide azotique.

Lorsque le deutoxyde est en quantité très faible, les cristaux de protoxyde se forment également sur la lame de cuivre; mais ils perdent graduellement leur éclat, et finissent par éprouver une altération qui s'arrête à un certain point; la liqueur reste toujours colorée. L'expérience est alors terminée, et le temps n'apporte plus aucun changement dans la

dissolution. Quelle que soit la durée de l'expérience, il ne se dégage aucun gaz.

Les effets électro-chimiques qu'on obtient au moyen de cet appareil doivent être attribués aux actions que la dissolution d'azotate de cuivre exerce sur le cuivre métallique et sur l'oxyde de cuivre, avec lesquels elle tend à former un azotate basique.

Avec une dissolution de sulfate de cuivre, on peut obtenir des cristaux de protoxyde, mais avec moins de rapidité que dans la méthode précédente. Dans les galeries des mines de pyrites cuivreuses, où il existe très fréquemment du sulfate de cuivre, et quelquefois du cuivre métallique, on conçoit qu'il puisse se former des cristaux de protoxyde de cuivre dans des conditions analogues à celles que nous venons de décrire.

### Action des courants électriques faibles sur les composés insolubles.

En disposant du carbonate d'argent, de l'eau distillée et une lame de plomb, comme dans l'expérience précédente, le carbonate ne tarde pas à être décomposé. L'argent réduit reste adhérent au verre et forme en divers endroits une surface continue et brillante comme si le verre était argenté. La lame de plomb se recouvre de carbonate de plomb hydraté en petites lamelles nacrées.

En opérant avec une lame de cuivre ou de fer, le carbonate d'argent est aussi décomposé, et plus rapidement encore qu'avec le plomb. Une partie de l'acide carbonique se dégage; l'autre forme du carbonate de cuivre, qui est d'abord vert, et qui se change peu à peu en carbonate bleu sous la forme de cristaux microscopiques.

L'argent métallique résultant de la décomposition du carbonate est mêlé de très petits cristaux de protoxyde de cuivre, provenant probablement de la décomposition du carbonate de cuivre nouvellement formé et de celui qui se trouvait dans le carbonate d'argent.

Les silicates des métaux dont les oxydes sont facilement réductibles sont également décomposés quand on les met en présence de l'eau et d'une lame d'un métal oxydable. Nous citerons particulièrement les silicates de cuivre, d'argent et de plomb.

Nous croyons avoir donné ici une idée suffisante des procédés ingénieux employés par M. Becquerel pour faire cristalliser les composés insolubles; nous renvoyons pour plus de détails aux ouvrages que ce savant a publiés sur l'électro-chimie. Nous aurons d'ailleurs occasion de parler plus loin de plusieurs minéraux, tels que la malachite, qui ont été reproduits par M. Becquerel.

### Action des métaux sur les dissolutions salines.

Lorsqu'on plonge dans une dissolution saline contenant un métal des quatre dernières sections un métal appartenant à l'une de ces sections et

ayant plus d'affinité pour l'oxygène que celui qui est dans la dissolution, ce métal se substitue en général à celui du sel et le précipite.

Ordinairement le métal précipité s'attache au métal précipitant, avec lequel il forme un élément de pile qui détermine la décomposition complète du sel Le métal, en se déposant lentement, affecte quelquefois de belles formes cristallines.

La cristallisation la plus remarquable dans ce genre est l'*arbre de Saturne*, qu'on obtient en plaçant une lame de zinc dans une dissolution d'acétate de plomb. On verse dans un flacon à large col de l'eau contenant la trentième partie de son poids d'acétate de plomb, et à laquelle on ajoute un peu d'acide acétique. On introduit dans le flacon un morceau de zinc attaché à un bouchon avec des fils de laiton ou de cuivre. Bientôt le zinc et les fils de laiton se recouvrent de lames de plomb brillantes et très longues.

On donne le nom d'*arbre de Diane* à la cristallisation que l'on obtient en précipitant un sel d'argent par le mercure. Le corps qui cristallise est un amalgame d'argent.

## ACTION HYGROMÉTRIQUE DE L'AIR SUR LES SELS.

Les sels qui attirent l'humidité lorsqu'on les expose au contact de l'air, et qui deviennent liquides en se dissolvant dans l'eau qu'ils absorbent, sont appelés *sels déliquescents*. Tous les sels très solubles sont déliquescents dans un air saturé d'humidité.

Il existe au contraire des sels qui cèdent à l'air, en totalité ou en partie, leur eau de cristallisation, on les nomme *sels efflorescents*.

Il peut arriver cependant que certains sels anhydres et fondus deviennent efflorescents en attirant l'humidité de l'air. Ainsi le sulfate de soude fondu absorbe de l'eau au contact de l'air, et tombe en poussière; il reste sous cette forme, parce que le sulfate de soude hydraté n'est pas déliquescent.

Quelques sels efflorescents, tels que le sulfate de soude cristallisé, perdent à l'air toute leur eau de cristallisation, tandis que d'autres, comme le carbonate de soude, en conservent toujours une certaine quantité, quel que soit le degré de sécheresse de l'atmosphère.

## ACTION DE L'EAU SUR LES SELS.

La solubilité des sels dans l'eau est très variable.

Certains sels, tels que le sulfate de baryte, le phosphate de chaux, etc., sont insolubles ; d'autres sels exigent souvent moins de leur poids d'eau pour se dissoudre.

Les sels qui sont anhydres et qui peuvent former des hydrates solides

avec l'eau, développent en général de la chaleur lorsqu'on les met en contact avec ce liquide. Tel est le chlorure de calcium fondu.

Les sels qui ne se combinent pas avec l'eau, ou ceux qui contiennent toute l'eau de cristallisation qu'ils peuvent prendre, produisent au contraire du froid en se dissolvant dans l'eau : tels sont le chlorure de potassium, l'azotate d'ammoniaque, le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium cristallisé.

Une absorption de chaleur se fait par cette même cause dans le premier cas ; néanmoins la chaleur développée par la combinaison est assez intense pour que l'on constate le plus souvent une élévation de température.

Le froid produit est d'autant plus grand que la dissolution est plus rapide ; aussi remplace-t-on souvent l'eau par les acides étendus, qui dissolvent plus promptement les sels hydratés.

On obtient un froid plus intense en mélangeant les sels hydratés avec de la glace pulvérisée ou mieux avec de la neige. Cela s'explique aisément, car la glace ou la neige absorbent en fondant une quantité considérable de chaleur.

Tous ces mélanges sont appelés *mélanges frigorifiques*. Voici la composition de ceux qu'on emploie le plus souvent :

| *Mélanges de sels et d'eau.* | | *Abaissement du thermomètre.* |
|---|---|---|
| Chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé . . | 5 p. | de + 10° à — 12° |
| Azotate de potasse . . . . . | 5 | |
| Eau . . . . . | 16 | |
| Azotate d'ammoniaque. . . . . | 1 | de + 10° à — 13° |
| Carbonate de soude. . . . . | 1 | |
| Eau . . . . . | 1 | |
| Azotate d'ammoniaque. . . . . | 1 | de + 10° à — 15° |
| Eau . . . . . | 1 | |
| *Mélanges de sels et d'acides étendus d'eau.* | | *Abaissement du thermomètre.* |
| Sulfate de soude . . . . . | 3 p. | de + 10° à — 16° |
| Acide azotique étendu . . . . . | 2 | |
| Sulfate de soude. . . . . | 5 | de + 10° à — 16° |
| Acide sulfurique étendu d'eau . . . . . | 4 | |
| Sulfate de soude . . . . . | 8 | de + 10° à — 17° |
| Acide chlorhydrique. . . . . | 5 | |
| Sulfate de zinc pulvérisé. . . . . | 1 | de + 10° à — 7° |
| Acide chlorhydrique du commerce . . . . | 1 | |

| *Mélanges de neige et de sel ou d'acide étendu ou d'alcali.* | | *Abaissement du thermomètre.* |
|---|---|---|
| Neige | 1 p. | de 0° à — 17° |
| Sel marin | 1 | |
| Neige | 3 | de 0° à — 28° |
| Chlorure de calcium hydraté | 4 | |
| Neige | 3 | de 0° à — 28° |
| Potasse | 4 | |
| Neige | 1 | de — 6° à — 15° |
| Acide sulfurique étendu | 1 | |

L'affinité des sels pour l'eau peut être mesurée en évaluant les quantités de sels qui se dissolvent dans un même poids d'eau.

On se fait une idée plus juste des affinités respectives des sels et de l'eau, en comparant les retards qu'apportent les différents sels dans le terme d'ébullition de l'eau (Gay-Lussac). C'est ce qu'indique le tableau suivant (M. Legrand) :

| NOMS DES SELS. | Quantités de sels pour 100 parties d'eau au point de saturation. | Retard du point d'ébullition. |
|---|---|---|
| Chlorate de potasse | 61,5 | 4°,2 |
| Chlorure de baryum | 60,1 | 4,4 |
| Carbonate de soude | 48,5 | 4,6 |
| Chlorure de potassium | 59,4 | 8,3 |
| Chlorure de sodium | 41,2 | 8,4 |
| Chlorhydrate d'ammoniaque | 88,9 | 14,2 |
| Azotate de potasse | 335,1 | 15,9 |
| Chlorure de strontium | 117,5 | 17,8 |
| Azotate de soude | 224,8 | 21,0 |
| Carbonate de potasse | 205,0 | 35,0 |
| Azotate de chaux | 362,2 | 51,0 |
| Chlorure de calcium | 325,0 | 79,5 |

L'abaissement du point de congélation d'une dissolution saline au-dessous de 0° est sensiblement proportionnel à la quantité du sel que l'eau tient en dissolution ; il ne dépend pas de la solubilité du sel et paraît augmenter avec le nombre qui représente l'équivalent chimique de ce sel.

L'eau qui contient un sel ou tout autre corps en dissolution possède un maximum de densité, de même que l'eau pure. Le point où l'on observe ce maximum de densité s'abaisse au-dessous de + 4° d'un nombre de degrés qui est proportionnel à la quantité de matière étrangère que l'eau renferme. Ce point est souvent inférieur au point de congélation de la dissolution ; pour constater le maximum de densité, on place la dissolution dans les conditions où elle se maintient liquide au-dessous de son

point de congélation : on voit alors le liquide se dilater par le refroidissement à partir du point qui correspond au maximum de densité.

(M. Despretz.)

On dit que l'eau est *saturée* d'un sel à une température donnée, lorsqu'elle ne peut plus dissoudre la plus petite quantité de ce sel à cette même température. Une eau mère qui a laissé déposer des cristaux en se refroidissant, une dissolution longtemps agitée avec un excès d'un sel en poudre, doivent être considérées comme *saturées*.

Une eau saturée d'un sel peut dissoudre un nouveau sel.

L'eau saturée d'azotate de potasse peut dissoudre encore une quantité considérable de sel marin, et même une certaine quantité d'un troisième ou d'un quatrième sel, pourvu que l'action mutuelle de ces divers sels ne produise pas d'autres composés qui se précipiteraient. Une dissolution saturée d'un sel en laisse quelquefois déposer une certaine quantité lorsqu'elle dissout un nouveau sel; c'est ainsi qu'une eau chargée de nitre laisse précipiter une partie de ce sel lorsqu'on l'agite avec du chlorure de potassium.

Plusieurs opérations industrielles et quelques analyses sont fondées sur la propriété que possède l'eau chargée d'un sel de dissoudre plusieurs autres sels.

Les variations de température modifient le pouvoir dissolvant de l'eau; les quantités de sel que l'eau peut dissoudre augmentent en général avec la température. Il existe cependant quelques sels plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude; en voici les noms :

Sulfate de cérium, sulfate de lanthane, butyrate de chaux, phosphovinates de baryte et de chaux, phosphoglycérate de chaux, aconitate de chaux, stannate de soude, carbonate de magnésie (magnésie blanche), saccharate de chaux, sulfate de soude.

### Détermination de la solubilité des sels.

On détermine la solubilité des sels en saturant une même quantité d'eau des différents sels, et recherchant les quantités de ces sels qui se trouvent en dissolution. On obtient, d'après Gay-Lussac, une dissolution parfaitement saturée, par deux procédés différents :

1° En faisant chauffer l'eau avec un excès de sel et la laissant refroidir jusqu'à la température pour laquelle on cherche la solubilité.

2° En mettant dans l'eau froide un grand excès de sel, et en élevant graduellement la température.

Dans ces deux procédés, il faut maintenir constante la température finale pendant deux heures au moins. Gay-Lussac s'est assuré que ces deux méthodes donnent les mêmes résultats.

On détermine ensuite les quantités de sels dissous aux différentes températures à l'aide d'un ballon de la capacité de 150 à 200 centimètres cubes,

et dont le col a une longueur de 15 à 20 centimètres. Ce ballon est pesé vide, rempli au quart de la dissolution saline, puis pesé de nouveau.

Pour évaporer l'eau, on prend le ballon par le col avec des pinces, et on le tient au-dessus d'un fourneau allumé, sous un angle d'environ 45°, pour éviter que le sel ne soit projeté au dehors ; on agite continuellement pour favoriser l'ébullition et prévenir les soubresauts. Lorsque la masse saline est desséchée, et qu'il ne s'en dégage plus de vapeur d'eau à une température voisine de la chaleur rouge, on souffle dans le matras avec un tube de verre adapté à un soufflet pour en chasser la vapeur aqueuse ; on laisse refroidir le matras et on le pèse.

On connaît ainsi les quantités de sel et d'eau qui formaient la dissolution, dont on représente la composition en supposant la seconde de ces deux quantités égale à 100.

Quelques sels se décomposent par la dessiccation : tels sont les chlorures de magnésium et d'aluminium, l'azotate de chaux, la plupart des sels ammoniacaux, etc. On obtient alors la quantité de sel anhydre qui se trouve dans un poids connu de leur dissolution saturée, en déterminant par l'analyse la quantité de base ou d'acide contenue dans la liqueur. C'est ainsi que la solubilité des chlorures de magnésium et d'aluminium peut être mesurée en décomposant leur dissolution par l'azotate d'argent en excès, et pesant le chlorure d'argent produit.

Le tableau suivant indique la solubilité des principaux sels déterminée par Gay-Lussac :

| | Température. | Sel dissous par 100 p. d'eau. |
|---|---|---|
| | 0° | |
| Chlorure de potassium. . . . . | 0,00 . . . . . | 29,21 |
| | 19,35 . . . . . | 34,53 |
| | 52,39 . . . . . | 43,59 |
| | 79,58 . . . . . | 50,93 |
| | 109,60 . . . . . | 59,26 |
| Chlorure de baryum anhydre. . | 15,64 . . . . . | 34,86 |
| | 49,31 . . . . . | 43,84 |
| | 74,89 . . . . . | 50,94 |
| | 105,48 . . . . . | 59,58 |
| Chlorure de baryum cristallisé. | 15,64 . . . . . | 43,50 |
| | 49,31 . . . . . | 55,63 |
| | 74,89 . . . . . | 65,51 |
| | 105,48 . . . . . | 77,39 |
| Chlorure de sodium . . . . . | 13,89 . . . . . | 35,81 |
| | 16,90 . . . . . | 35,88 |
| | 59,93 . . . . . | 37,14 |
| | 109,73 . . . . . | 40,38 |
| Sulfate de potasse . . . . . | 12,72 . . . . . | 10,57 |
| | 49,08 . . . . . | 16,91 |
| | 63,90 . . . . . | 19,29 |
| | 101,50 . . . . . | 26,33 |

| | Température. | Sel dissous par 100 p. d'eau. |
|---|---|---|
| Sulfate de magnésie anhydre. . | 14°,58 | 32,75 |
| | 39,86 | 45,05 |
| | 49,08 | 49,18 |
| | 64,35 | 56,75 |
| | 97,03 | 72,30 |
| Sulfate de magnésie hydraté. . | 14,58 | 103,69 |
| | 39,86 | 178,34 |
| | 49,08 | 212,61 |
| | 64,35 | 295,13 |
| | 97,03 | 644,44 |

| | Température. | Sel anhydre dissous par 100 p. d'eau. | Sel cristallisé dissous par 100 p. d'eau. |
|---|---|---|---|
| Sulfate de soude. . . | 0°,00 | 5,02 | 12,17 |
| | 11,67 | 10,12 | 26,38 |
| | 13,30 | 11,74 | 31,33 |
| | 17,91 | 16,73 | 48,28 |
| | 25,05 | 28,11 | 99,48 |
| | 28,76 | 37,35 | 161,55 |
| | 30,75 | 43,05 | 215,77 |
| | 31,84 | 47,37 | 270,22 |
| | 32,73 | 50,65 | 322,12 |
| | 33,88 | 50,04 | 312,11 |
| | 40,15 | 48,78 | 291,44 |
| | 45,04 | 47,81 | 276,91 |
| | 50,40 | 46,82 | 262,35 |
| | 59,79 | 45,42 | |
| | 70,61 | 44,35 | |
| | 84,42 | 42,96 | |
| | 103,17 | 42,65 | |

| | Température. | Sel dissous par 100 p. d'eau |
|---|---|---|
| Azotate de baryte . . . . . | 0°,00 | 5,00 |
| | 14,95 | 8,18 |
| | 17,62 | 8,54 |
| | 37,87 | 13,67 |
| | 49,22 | 17,07 |
| | 52,11 | 17,97 |
| | 73,75 | 25,01 |
| | 86,21 | 29,57 |
| | 101,65 | 35,18 |

| | Température. | Sel dissous par 100 p. d'eau. |
|---|---|---|
| Azotate de potasse. . . . . | 0°,00 . . . . . | 13,32 |
| | 5,01 . . . . . | 16,72 |
| | 11,67 . . . . . | 22,23 |
| | 17,91 . . . . . | 29,31 |
| | 24,94 . . . . . | 38,40 |
| | 35,13 . . . . . | 54,82 |
| | 45,10 . . . . . | 74,66 |
| | 54,72 . . . . . | 97,05 |
| | 65,45 . . . . . | 125,42 |
| | 79,72 . . . . . | 169,27 |
| | 97,66 . . . . . | 236,45 |
| Chlorate de potasse. . . . . | 0,00 . . . . . | 3,33 |
| | 13,32 . . . . . | 5,60 |
| | 15,37 . . . . . | 6,03 |
| | 24,43 . . . . . | 8,44 |
| | 35,02 . . . . . | 12,05 |
| | 49,08 . . . . . | 18,96 |
| | 74,89 . . . . . | 35,40 |
| | 104,78 . . . . . | 60,24 |

On représente ordinairement au moyen d'une ligne les proportions d'un sel que dissout une masse d'eau aux différentes températures. On prend pour abscisses des longueurs proportionnelles aux nombres de degrés qui représentent les températures, et pour ordonnées des longueurs proportionnelles aux quantités de sel dissoutes par 100 parties d'eau. Les différents points ainsi déterminés pour un même sel étant en nombre suffisant, on obtient, en les réunissant par un trait continu, une courbe qui représente assez exactement la marche de la solubilité du sel et qui peut servir à déterminer cette solubilité aux températures pour lesquelles on n'a pas fait d'expériences.

Gay-Lussac a construit par cette méthode les différentes *lignes de solubilité* des sels indiqués ci-dessus (pl. XVIII).

Certains sels qui se déposent à l'état anhydre de leur dissolution aqueuse pure cristallisent quelquefois avec de l'eau, lorsqu'ils se séparent d'une dissolution contenant des corps étrangers. Ainsi le sulfate de potasse se dépose en aiguilles prismatiques avec 1 équivalent d'eau de cristallisation, lorsqu'il se sépare d'une dissolution contenant du sulfite et de l'hyposulfite de potasse. On a signalé dans les dépôts d'urine humaine concentrée des cristaux de sel marin pur combiné avec 8 équivalents d'eau.

L'eau de cristallisation de la plupart des sels est éliminée par leur seul contact avec l'urée. Ce phénomène est d'autant plus singulier que l'urée n'attire que très faiblement l'humidité atmosphérique. (Pelouze.)

La température à laquelle un sel se dépose d'une dissolution influe quelquefois sur la quantité d'eau de cristallisation qu'il peut retenir. Ainsi le borax, qui cristallise à froid avec 10 équivalents d'eau, n'en contient plus que 5 équivalents, lorsque ses cristaux se sont déposés au-dessus de 70°.

Le sulfate de soude cristallise ordinairement sans eau à une température supérieure à 33°; au-dessous de ce terme, il contient 10 équivalents d'eau de cristallisation.

Le sel marin cristallise à de basses températures avec plusieurs équivalents d'eau; tandis que ses cristaux sont toujours anhydres lorsqu'ils se déposent au-dessus de zéro.

Un sel cristallisé avec plusieurs équivalents d'eau peut perdre successivement chacun de ces équivalents lorsqu'on le dessèche à des températures constantes et de plus en plus élevées.

Certaines dissolutions salines présentent aussi la propriété singulière de rester surchargées d'un excès de sel pendant un certain temps : telles sont les dissolutions de sulfate, de séléniate, de carbonate de soude, & le phosphate d'azotate d'argent, d'acétate de plomb. Lorsqu'on les agite, ou qu'on y introduit un corps solide, la dissolution se prend quelquefois en masse. La cause de cette sursaturation est demeurée inconnue jusqu'à présent.

Quel que soit le procédé que l'on emploie pour faire cristalliser les dissolutions salines, les cristaux qui se forment retiennent une certaine quantité d'eau.

Lorsque l'eau est combinée avec le sel en proportions définies, on l'appelle *eau de cristallisation* ou *de combinaison*. Si la quantité d'eau retenue par les cristaux est faible, et ne se trouve pas en rapport simple avec celle qui entre dans la composition du sel, on lui donne le nom d'*eau d'interposition*.

Il suffit de l'exposition à l'air, d'un séjour de quelques instants dans le vide ou seulement de la pression entre des doubles de papier non collé, pour enlever l'eau d'interposition, qui d'ailleurs ne fait pas partie intégrante du sel, et n'y existe qu'en proportion variable et toujours très faible.

On peut toujours reconnaître la présence de l'eau dans un sel en introduisant quelques centigrammes de ce sel dans un petit tube de verre blanc fermé à l'une de ses extrémités, et en chauffant le sel au moyen de la lampe à alcool. L'eau dégagée se condense dans la partie froide du tube. La plus faible trace d'eau peut être appréciée ainsi. Lorsque le tube reste transparent, on est certain que le sel examiné ne contenait pas d'eau.

Pour terminer ce qui a rapport à l'action générale de l'eau sur les sels, nous ferons observer que dans certains cas l'eau peut faire éprouver aux sels une véritable décomposition, et les transformer en sels acides et en

sels basiques, et quelquefois même les décomposer complétement en acide et en base libres.

Lorsqu'on traite par l'eau de l'azotate neutre de bismuth, ce sel se transforme en sous-azotate de bismuth qui se précipite, et en un sel acide qui reste en dissolution.

En dissolvant dans une grande quantité d'eau le stéarate neutre de potasse, ce sel se change en bi-stéarate de potasse qui se précipite en un stéarate basique de potasse qui reste en dissolution.

Ces décompositions s'observent principalement, ainsi que l'a reconnu M. Chevreul, lorsque, l'acide du sel étant soluble, la base est insoluble et peu énergique : dans ce cas c'est un sel basique qui se précipite ; ou bien lorsque, l'acide étant insoluble et peu énergique, la base du sel est soluble : c'est alors un sel acide qui se dépose.

Certains sels en dissolution dans l'eau éprouvent, quand on les chauffe, des modifications particulières. Ainsi l'azotate de sesqui-oxyde de fer, en se dissolvant dans l'eau froide, la colore à peine en jaune ; cette dissolution chauffée acquiert une couleur orangée très foncée qu'elle conserve même après le refroidissement.

L'alun de chrôme éprouve une modification analogue ; en se dissolvant dans l'eau froide, il donne une liqueur d'un beau violet qui devient verte quand on la chauffe à 80°.

La vapeur d'eau peut décomposer certains sels à la température du rouge blanc ; les chlorures de baryum, de strontium, de calcium sont transformés en baryte, strontiane et chaux anhydres, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Dans les mêmes circonstances, les sulfates de ces bases sont aussi décomposés, mais moins facilement ; le sulfate de magnésie commence à se réduire au rouge sombre. (M. Tilghmann.)

## ACTION DES ACIDES SUR LES SELS. — LOIS DE BERTHOLLET.

Les acides produisent dans leur contact avec les dissolutions salines des phénomènes très variés. Lorsque l'acide est identique avec celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide silicique et silicate de potasse.

2° Qu'il se produise une dissolution du sel sans qu'on puisse déterminer s'il y a combinaison définie. Exemple : acide azotique et azotate de potasse.

3° Qu'il y ait production d'un sursel. Exemple : acide sulfurique et sulfate de potasse.

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel employé était basique. Exemple : acide acétique et sous-acétate de plomb.

Lorsque l'acide est différent de celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide azotique et sulfate de baryte.

2° Que l'acide s'unisse au sel. Exemple : acide sulfurique anhydre et chlorhydrate d'ammoniaque.

3° Que le sel soit décomposé et l'acide du sel expulsé. Exemple : acide sulfurique et azotate de potasse.

La décomposition des sels par les acides a été étudiée d'une manière générale par Berthollet, qui a posé les principes suivants :

1° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant est plus fixe que celui qui entre dans la composition de ce sel.*

Exemples :

$$KO,CO^2 + SO^3,HO = CO^2 + HO + KO,SO^3.$$
$$KO,AzO^5 + SO^3,HO = AzO^5,HO + KO,SO^3.$$
$$KO,SO^3 + SiO^3 = KO,SiO^3 + SO^3 \text{ ou } SO^2 + O.$$

L'acide silicique paraît être un acide très faible, mais comme il est entièrement fixe, il peut sous l'influence de la chaleur déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons salines.

2° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant forme avec la base un composé insoluble ou moins soluble que l'acide expulsé.*

Exemples :

$$BaO,AzO^5 + SO^3,HO = BaO,SO^3 + AzO^5,HO.$$
$$\underbrace{C^4H^3O^3,KO,HO}_{\text{Acétate de potasse.}} + CO^2 = KO,CO^2 + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}}.$$

Cette dernière réaction ne se produit que dans l'alcool ; elle prouve qu'un acide même très faible peut déplacer un acide fort, s'il forme avec la base du sel un composé insoluble. Ainsi le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool ; l'acide carbonique qui, en présence de l'eau, est toujours déplacé par l'acide acétique, déplace au contraire ce dernier acide en présence de l'alcool, à cause de l'insolubilité du carbonate de potasse dans ce liquide. (Pelouze.)

Un très grand nombre d'acides se préparent en décomposant par l'acide sulfurique les sels qu'ils forment avec la baryte ou l'oxyde de plomb, parce que le sulfate de baryte et le sulfate de plomb sont insolubles dans l'eau et dans les acides.

3° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsé est insoluble ou peu soluble, tandis que l'acide expulsant forme avec la base un composé soluble.*

Exemples :

$$KO,SiO^3 + SO^3,HO = KO,SO^3 + SiO^3,HO.$$
$$KO,SnO^2 + SO^3,HO = KO,SO^3 + SnO^2,HO.$$

4° *Lorsque l'acide du sel et celui qu'on fait agir sont gazeux et doués*

*d'affinités chimiques faibles et à peu près égales, l'acide qui est en plus forte proportion expulse l'autre.*

Ainsi on peut déplacer l'acide sulfhydrique par l'acide carbonique, ou réciproquement, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution d'un sulfure, ou un courant d'acide sulfhydrique dans un carbonate.

L'expérience prouve aussi que la vapeur d'eau, à une température élevée, chasse l'acide carbonique des carbonates de potasse et de soude, et que les hydrates de ces bases sont eux-mêmes décomposés par l'acide carbonique.

Pour opérer des décompositions de ce genre, on fait intervenir un excès très considérable de l'acide expulsant.

Si l'acide et le sel sont solubles et fixes, ainsi que le nouveau sel résultant de leur action mutuelle, la dissolution saline ne semble éprouver aucune altération : on admet alors, sans pouvoir toutefois en apporter la preuve, que dans la plupart des cas les deux acides se partagent la base.

C'est ainsi qu'en ajoutant à du phosphate de soude de l'acide sulfurique, on obtient un mélange de sulfate de soude, de phosphate de soude, d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

Toutefois lorsque l'un des acides a plus d'affinité pour les bases que n'en a l'autre, on suppose généralement que l'acide le plus faible est entièrement éliminé.

Exemples :

$$NaO,2BO^3 + SO^3 = NaO,SO^3 + 2BO^3.$$
$$KO,CO^2 + SO^3 = KO,SO^3 + CO^2.$$

En effet, dans l'une ou dans l'autre de ces deux réactions, on observe que la plus faible trace d'acide sulfurique ajoutée en plus de la quantité qui correspond à 1 équivalent suffit pour communiquer une couleur *pelure d'oignon* à la teinture de tournesol ajoutée à la liqueur ; l'acide borique ou l'acide carbonique mis en liberté l'avaient d'abord fait passer au *rouge vineux :* la décomposition du borate de soude ou du carbonate de potasse est donc complète. (Voyez *Alcalimétrie.*)

## ACTION DES BASES SUR LES SELS.

Lorsqu'une base mise en contact avec un sel est la même que la base du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : baryte et sulfate de baryte.

2° Qu'il y ait simplement dissolution. Exemple : potasse et azotate de potasse.

3° Qu'il y ait production d'un sous-sel. Exemple : acétate neutre de plomb et oxyde de plomb.

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel était acide. Exemple : bisulfate de potasse et potasse.

Lorsque la base est autre que la base du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action ;

2° Qu'il y ait simplement dissolution du sel ;

3° Qu'il y ait décomposition, et que la base du sel soit expulsée.

Dans ce cas les lois de décomposition se déduisent encore des principes de Berthollet. Il y a décomposition du sel :

1° *Lorsque la base expulsante est plus fixe que la base du sel.*

Exemple :

$$AzH^3,HO,SO^3 + KO = KO,SO^3 + AzH^3 + HO.$$

2° *Lorsque la base expulsante peut former avec l'acide du sel un composé insoluble ou peu soluble.*

Exemple :

$$BaO + KO,SO^3 = BaO,SO^3 + KO.$$

3° *Lorsque, la base expulsée étant insoluble, la base expulsante est soluble et peut former avec la base du sel un composé soluble.*

Exemple :

$$MgO,SO^3 + KO = KO,SO^3 + MgO.$$

4° *Lorsque la base expulsante sature mieux les acides que la base expulsée.*

Exemple :

$$CuO,AzO^5 + AgO = AgO,AzO^5 + CuO.$$

Cette dernière observation est due à Gay-Lussac.

## ACTION MUTUELLE DES SELS.

Quand on opère le mélange des deux sels susceptibles d'agir l'un sur l'autre, il peut arriver :

1° Que les deux sels se combinent pour former un sel double : ainsi le sulfate d'alumine et le sulfate de potasse produisent un sel double qui a reçu le nom d'*alun*.

2° Que les deux sels se décomposent réciproquement.

Nous distinguerons dans l'action mutuelle des sels pouvant se décomposer trois circonstances différentes :

1° Les sels agissent par voie sèche.

2° Les sels sont dissous dans un même liquide.

3° L'un des sels est dissous, l'autre est insoluble.

La décomposition mutuelle des sels est soumise aux lois suivantes qui ont été établies par Berthollet.

### Action mutuelle des sels par la voie sèche.

*Lorsque deux sels formés par des bases et des acides différents sont exposés à une chaleur insuffisante pour décomposer leur acide ou leur base, il y a décomposition si l'acide de l'un peut former avec la base de l'autre un sel plus volatil ou plus fusible que ceux qui existent.*

Exemple :

$$AzH^3,HCl + CaO,CO^2 = AzH^3,HO,CO^2 + CaCl.$$

Le carbonate d'ammoniaque prend naissance parce qu'il est plus volatil que le chlorhydrate d'ammoniaque. (Voyez *Carbonates d'ammoniaque.*)

Nous ferons remarquer que la transformation du chlorhydrate d'ammoniaque par le carbonate de chaux en carbonate d'ammoniaque et en chlorure de calcium, constitue une réaction inverse de celle qui a lieu par la voie humide. Les deux sels en présence de l'eau régénéreraient du carbonate de chaux et du chlorhydrate d'ammoniaque. Cependant l'eau n'intervient pas par ses éléments ; elle n'est pas décomposée.

On s'explique jusqu'à un certain point cette différence entre les résultats que donnent la voie sèche et la voie humide. La réaction est déterminée par la volatilité du carbonate d'ammoniaque, dans le premier cas, et par l'insolubilité du carbonate de chaux, dans le second.

Lorsqu'on expose à l'action de la chaleur un mélange de deux sels qui ne peuvent donner naissance à aucun composé volatil par l'échange de leurs bases et de leurs acides, on ne peut guère prévoir quelle sera leur action mutuelle. On admet cependant qu'une grande différence de fusibilité détermine leur décomposition mutuelle.

Ainsi le chlorure de calcium fondu au rouge avec du sulfate de baryte donne naissance à du chlorure de baryum plus fusible que le chlorure de calcium et à du sulfate de chaux :

$$CaCl + BaO,SO^3 = BaCl + CaO,SO^3.$$

Quelquefois les sels se combinent entre eux sous l'influence de la chaleur. M. Berthier a obtenu par voie de fusion un grand nombre de sels doubles dont quelques uns sont cristallisés et identiques avec certaines espèces minérales.

### Action mutuelle des sels en présence de l'eau.

*Lorsqu'on mêle deux sels qui peuvent donner par l'échange de leurs bases et de leurs acides un sel insoluble ou peu soluble, ces sels se décomposent et le composé le moins soluble se précipite.*

Ainsi le sulfate de soude et l'azotate de baryte se décomposent, parce que le sulfate de baryte qui peut se former par l'union de l'acide sulfu

rique du sulfate de soude avec la baryte de l'azotate de baryte est insoluble :

$$NaO,SO^3 + BaO,AzO^5 = BaO,SO^3 + NaO,AzO^5.$$

On peut déduire de la loi précédente une méthode générale servant à la préparation de tous les sels insolubles. Les sels de potasse et de soude et les azotates étant tous solubles, si l'on veut préparer un sel insoluble, un sel de potasse ou de soude en fournira l'acide, et un azotate en donnera la base. Pour obtenir le carbonate de plomb, par exemple, on mêlera du carbonate de soude à de l'azotate de plomb, et l'on obtiendra un précipité de carbonate de plomb : $NaO,CO^2 + PbO,AzO^5 = PbO,CO^2 + NaO,AzO^5$. Et de même, pour préparer le phosphate de plomb qui est un sel insoluble, on mêlera les dissolutions de phosphate de soude et d'azotate de plomb.

On prépare souvent des sels solubles par double échange : ainsi l'acétate d'alumine s'obtient en décomposant l'acétate de plomb par le sulfate d'alumine ; il se forme du sulfate de plomb insoluble et de l'acétate d'alumine qui reste en dissolution.

Les principes que nous venons d'exposer ne sont pas seulement applicables aux sels solubles qui, par un double échange, peuvent produire un composé insoluble, mais à tous les sels qui peuvent former par leur décomposition réciproque un nouveau sel moins soluble que ceux que l'on met en présence.

Nous ferons ressortir par quelques exemples l'influence qu'exerce une différence de solubilité dans la décomposition réciproque des sels.

Lorsqu'on mêle une dissolution de sulfate de magnésie avec une dissolution de sel marin, et que l'on concentre le mélange par l'ébullition, on voit se déposer bientôt dans la liqueur bouillante des cristaux de chlorure de sodium ; le sulfate de magnésie reste dans les eaux mères, et cristallise ensuite par le refroidissement.

Parmi les quatre sels qui peuvent exister ou prendre naissance dans la liqueur, savoir : le sel marin, le sulfate de magnésie, le chlorure de magnésium et le sulfate de soude, le moins soluble à chaud est le chlorure de sodium ; aussi est-ce lui qui se dépose.

Le résultat est différent si, au lieu de porter à l'ébullition une dissolution de sel marin et de sulfate de magnésie, on l'abandonne à elle-même à froid : le sulfate de soude cristallise le premier, et l'eau mère retient du chlorure de magnésium. Parmi les sels dont on peut admettre l'existence dans la liqueur, le sulfate de soude étant le moins soluble à froid, est celui qui doit se déposer.

Lorsqu'on fait bouillir du sel marin avec du nitre, la concentration fait déposer du chlorure de sodium, et le refroidissement donne lieu à une cristallisation d'azotate de potasse. On s'explique ce résultat en

remarquant que, des quatre sels qu'on peut supposer dans la liqueur, savoir : le sel marin, le nitre, l'azotate de soude et le chlorure de potassium, le sel marin est le moins soluble à chaud, et le nitre le moins soluble à froid.

D'après le même principe, une dissolution bouillante d'azotate de soude et de chlorure de potassium laisse déposer pendant l'évaporation à chaud, du sel marin, et par le refroidissement, de l'azotate de potasse. On utilise cette réaction pour transformer l'azotate de soude en azotate de potasse.

Quand deux sels solubles sont mêlés dans une quantité d'eau suffisante pour les dissoudre, on ne saurait se prononcer sur la nature des sels que la dissolution renferme. Ainsi lorsqu'on dissout dans une grande quantité d'eau de l'azotate de chaux et du sulfate de soude, ou bien de l'azotate de soude et du sulfate de chaux, tant que l'eau est en quantité suffisante pour qu'aucun sel ne puisse s'en séparer, on ignore quels sont les sels que contient la dissolution. Lorsqu'on élimine par l'évaporation une certaine quantité d'eau des mélanges précédents, le premier sel qui se dépose est le sulfate de chaux, parce qu'il est le moins soluble des sels qui peuvent se former dans la dissolution.

En ajoutant de l'alcool à une dissolution étendue qui contient du sulfate de soude et de l'azotate de chaux, on voit aussitôt le sulfate de chaux se déposer ; cette précipitation est encore due à l'insolubilité du sulfate de chaux dans l'eau alcoolisée.

Il résulte des observations précédentes que, dans un grand nombre de cas, on ne peut décider si un sel retiré par l'évaporation ou par le refroidissement d'une dissolution préexistait dans cette dissolution ou s'il s'est formé seulement au moment de sa précipitation.

Si l'on suppose dans une eau minérale trois acides ($AzO^5$,HCl,$SO^3$) et trois bases (KO,NaO,MgO), il est évident que l'on ne pourra conclure à la préexistence de tel ou tel sel dans l'eau minérale, d'après le dépôt salin que cette eau aura formé par l'évaporation. En effet, il est toujours permis de croire que le sel qui cristallise a pris naissance au moment même où il se dépose : aussi est-il souvent impossible de déterminer par l'analyse la nature des sels qui se trouvent en dissolution dans une eau minérale, en se fondant sur la nature des précipités qu'y forment les réactifs ou des composés qui s'en séparent par l'évaporation.

On peut cependant considérer comme certaine l'existence d'un sel dans un liquide, lorsque, par exemple, ce sel est en excès relativement aux autres sels. Tel est le chlorure de sodium dans l'eau de mer.

L'analyse de l'eau de mer démontre que cette eau contient des métaux alcalins et terreux, du chlore, de l'acide sulfurique, etc. En supposant tous les acides de l'eau de mer combinés avec la soude, et tous les métaux autres que le sodium unis au chlore, il reste encore un excès consi-

dérable de chlore et de sodium ; on peut donc être assuré que le chlorure de sodium existe tout formé dans l'eau de mer.

Nous citerons un exemple qui semble démontrer que dans le mélange de deux sels ne produisant pas de sels insolubles, il peut se faire cependant une double décomposition.

Lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate de fer et une dissolution d'acétate de soude, la liqueur prend aussitôt la teinte brune qui caractérise l'acétate de fer, et l'acide sulfhydrique, qui ne précipite pas le sulfate de fer, forme un précipité noir de sulfure de fer dès que le sulfate est mêlé avec l'acétate de soude.

Le changement de teinte qu'ont éprouvé les deux dissolutions au moment de leur mélange, et la réaction de l'acide sulfhydrique permettent de croire que dans le mélange de l'acétate de soude et du sulfate de fer il s'est formé du sulfate de soude et de l'acétate de fer ; car ce dernier sel est précipité par l'acide sulfhydrique, tandis que le sulfate de fer n'est pas précipité par ce réactif. (Gay-Lussac.)

Cette expérience a donné lieu à plusieurs applications utiles dans l'analyse.

### Action des sels solubles sur les sels insolubles.

On doit à Dulong une observation importante sur l'action mutuelle des carbonates alcalins et des sels insolubles.

Dulong a reconnu que *les carbonates solubles décomposent par la voie humide comme par la voie sèche tous les sels insolubles dont l'oxyde peut former avec l'acide carbonique un sel insoluble.*

Les carbonates, à l'exception des carbonates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque, étant insolubles, un carbonate soluble, celui de potasse, par exemple, agira sur les sels insolubles, pourra les décomposer et former avec leurs bases des carbonates insolubles, tandis que leurs acides produiront au contraire des sels solubles à base de potasse.

L'expérience prouve que pour décomposer complétement un sel insoluble par les carbonates de potasse ou de soude, il faut employer un excès considérable de ces sels et soumettre le mélange pendant plusieurs heures à l'ébullition.

Quand on veut reconnaître un sel insoluble, on le décompose par un carbonate alcalin ; l'acide du sel forme un sel soluble au moyen duquel on en détermine aisément la nature ; la base forme un carbonate que l'on dissout dans l'acide azotique ; il est ensuite facile de reconnaître la base de cet azotate.

Supposons que l'on veuille reconnaître du sulfate de baryte par cette méthode, on réduit le sel en une poudre aussi fine que possible. On le fait bouillir pendant deux ou trois heures avec 5 ou 6 fois son poids de carbonate de soude, et 15 à 20 fois son poids d'eau. Le mélange est en-



KINGS COLLEGE LONDON

suite jeté sur un filtre. Le carbonate de baryte provenant de la décomposition du sulfate par le carbonate alcalin, étant insoluble, reste sur le filtre; il est soumis ensuite à un lavage complet.

La dissolution contient, à l'état de sulfate de soude, l'acide sulfurique du sulfate de baryte et retient en outre un excès considérable de carbonate de soude. On décompose le carbonate de soude qui s'y trouve par un excès d'acide azotique, et l'on reconnaît dans la liqueur la présence de l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

Le carbonate de baryte provenant de la réaction du carbonate de soude sur le sulfate de baryte est dissous dans de l'acide azotique étendu d'eau. On obtient ainsi de l'azotate de baryte dont on reconnaît facilement la nature au moyen des réactifs ordinaires.

La méthode de Dulong a donc l'avantage de rendre solubles, et par conséquent faciles à reconnaître, tous les sels qui ne se dissolvent directement ni dans l'eau ni dans les acides.

Ces décompositions par les carbonates alcalins se font plus facilement par la voie sèche; c'est même ainsi qu'on procède généralement.

---

# GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRATES.

L'eau, en s'unissant aux acides, aux bases et aux sels, produit des composés que l'on désigne sous le nom d'*hydrates*.

Il nous paraît utile de présenter ici quelques généralités sur cette classe de corps, en réunissant tout ce qui se rapporte aux hydrates formés par les acides, les bases et les sels.

## COMBINAISONS DES ACIDES AVEC L'EAU.

Quelques chimistes ont admis que les acides hydratés peuvent seuls se combiner avec les bases pour former des sels; et qu'un acide, en perdant son eau, perd en même temps ses caractères acides.

Cette opinion ne peut être admise d'une manière absolue; en effet, des expériences nombreuses démontrent que les acides anhydres se combinent directement avec les bases pour former des sels, et ont même la propriété de déplacer de leurs combinaisons salines les acides moins fixes qu'eux, d'après les principes posés par Berthollet.

C'est ainsi que les acides borique, silicique, stannique, etc., anhydres, décomposent, sous l'influence de la chaleur, les carbonates, les sulfates alcalins, et que l'acide sulfureux anhydre déplace l'acide carbonique du carbonate de soude sec.

Mais si, dans plusieurs cas, les acides anhydres peuvent se combiner

avec les bases et se comporter comme de véritables acides, souvent aussi l'eau modifie profondément les propriétés des acides.

Ainsi l'acide phosphorique $PhO^5$ forme avec l'eau trois hydrates : $PhO^5,HO$ — $PhO^5,2HO$ — $PhO^5,3HO$, qui prennent, pour produire des sels neutres, autant d'équivalents de base qu'ils contiennent d'équivalents d'eau. (Voyez *Acide phosphorique.*)

Ce fait n'est pas isolé ; et nous démontrerons, en traitant de la chimie organique, que les acides tartrique et paratartrique forment aussi différents hydrates dont l'eau se trouve remplacée dans les sels neutres par une quantité équivalente de base.

Non seulement l'eau modifie la capacité de saturation des acides, mais en se dégageant complétement, elle peut rendre indifférent un oxyde qui, à l'état d'hydrate, jouissait de propriétés acides bien tranchées.

Ainsi les hydrates de protoxydes d'étain, de bi-oxyde de cuivre, de sesqui-oxyde de chrôme, etc., qui peuvent se dissoudre dans les alcalis, et fonctionner comme des acides faibles, deviennent complétement insolubles dans les alcalis, lorsqu'on les déshydrate.

Les acides silicique, antimonique, stannique, les hydrates d'oxyde de zinc, d'oxyde d'antimoine, etc., se dissolvent très difficilement dans les dissolutions alcalines quand on les déshydrate par la calcination, et ne reprennent leur solubilité dans les alcalis que lorsqu'on les a fondus au creuset d'argent avec un excès de potasse ou de soude.

On peut résumer de la manière suivante les phénomènes que présente l'action de l'eau sur les acides :

1° Il arrive souvent que l'eau d'hydratation des acides est sans influence sur leur capacité de saturation, et qu'une déshydratation partielle ou complète ne détruit nullement l'affinité de ces acides pour les bases : tels sont les acides sulfurique, sulfureux, azotique, borique, silicique, la plupart des acides organiques, etc.

2° On peut modifier la capacité de saturation de quelques acides en faisant varier la proportion de leur eau d'hydratation ; la quantité d'eau qu'ils retiennent à l'état d'hydrate représente alors la quantité de base que ces acides prennent pour former des sels neutres. Les acides phosphorique, tartrique, paratartrique, offrent des exemples d'hydrates dans lesquels il existe une relation évidente entre l'eau d'hydratation et la capacité de saturation ;

3° Certains acides faibles, et principalement les oxydes métalliques hydratés, perdent en partie, et souvent même en totalité, leur solubilité dans les alcalis étendus en devenant anhydres : tels sont les acides silicique, stannique, antimonique, etc., et les hydrates de sesqui-oxyde de chrôme, de protoxyde d'étain, etc.

## COMBINAISONS DES BASES AVEC L'EAU.

On a admis jusqu'à présent que l'eau, en se combinant avec les bases, ne modifie pas sensiblement leur affinité pour les acides.

Cependant il existe un certain nombre de bases, telles que l'ammoniaque et les bases organiques, qui forment toujours des sels hydratés avec les oxacides, et perdent la propriété de former des sels lorsqu'elles sont anhydres et qu'on les fait agir sur des oxacides anhydres.

Les bases formées par les oxydes des quatre dernières sections se dissolvent quelquefois avec lenteur dans les acides lorsqu'on les a déshydratées par la calcination; toutefois la plupart de ces oxydes ainsi calcinés se dissolvent dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Certaines bases hydratées semblent se combiner intégralement avec les acides en conservant la quantité d'eau qui leur est propre ; et si la proportion de cette eau vient à varier, les propriétés de ces bases se trouvent sensiblement modifiées.

Ainsi, lorsqu'on prépare du protoxyde de cuivre en décomposant le protochlorure de cuivre par un carbonate alcalin, ou en faisant agir le glucose sur le tartrate double de potasse et de bi-oxyde de cuivre, on obtient un précipité jaune qui est un hydrate de protoxyde de cuivre. Cet hydrate peut se dissoudre dans tous les acides et régénérer des sels de protoxyde de cuivre. Mais si on le déshydrate par une légère élévation de température, ou même à froid par l'action d'une liqueur alcaline, l'oxyde prend une teinte rouge, perd complétement la propriété de régénérer des sels de protoxyde de cuivre, et dans son contact avec les acides les plus faibles, même avec les acides organiques affaiblis, comme l'acide acétique étendu d'eau, il se transforme en cuivre métallique et en bi-oxyde de cuivre qui se dissout dans l'acide. (Fremy.)

On voit donc que, dans certains cas, l'eau forme avec l'oxyde métallique un groupement complexe ; et de même que certains acides métalliques ne peuvent se combiner avec les oxydes que lorsqu'ils contiennent de l'eau, de même aussi quelques oxydes perdent leurs propriétés basiques lorsqu'on leur enlève leur eau d'hydratation.

## COMBINAISONS DES SELS AVEC L'EAU.

Les sels peuvent, comme nous l'avons dit précédemment, se combiner avec l'eau pour former des hydrates.

Il arrive souvent que l'eau, en s'unissant aux sels, ne change pas leurs propriétés chimiques, et n'apporte de modifications que dans quelques unes de leurs propriétés physiques, telles que la couleur ou la forme cristalline.

Ainsi les différents hydrates formés par le sulfate de soude ou le sul

fate de fer, etc., se comportent de la même manière avec les réactifs. L'eau n'exerce aucune influence sur les phénomènes de double décomposition qu'ils produisent.

Mais, dans d'autres cas, l'eau contenue dans les sels y joue le rôle de base, comme l'a reconnu pour la première fois M. Graham. Ainsi le phosphate de soude desséché $(NaO)^2,HO,PhO^5$ forme dans les sels d'argent un précipité jaune qui a pour formule $(AgO)^3,PhO^5$ : dans cette double décomposition l'équivalent d'eau du phosphate de soude se comporte comme une base et se trouve remplacé par 1 équivalent d'oxyde d'argent. En effet, le même sel qui a perdu 1 équivalent d'eau par la calcination, et qui est devenu $(NaO)^2,PhO^5$, donne avec le sel d'argent un précipité blanc $(AgO)^2,PhO^5$ correspondant au sel de soude.

Plusieurs autres classes de sels peuvent, comme les phosphates, contenir de l'eau basique, c'est-à-dire de l'eau qui se comporte comme une véritable base dans les phénomènes de double décomposition.

On peut citer des exemples dans lesquels l'eau contenue dans les sels modifie complétement quelques unes des propriétés de ces sels : ainsi l'antimoniate neutre de potasse $KO,Sb^2O^5$ sera soluble dans l'eau ou complétement insoluble ; il pourra former un précipité dans les sels de soude, ou ne pas les troubler, selon qu'il sera plus ou moins hydraté.

On voit donc que des proportions d'eau différentes peuvent communiquer aux sels des propriétés chimiques toutes spéciales.

Il peut arriver aussi que l'eau entre comme élément nécessaire dans la constitution de certains groupes salins. Ainsi les métastannates de potasse et de soude sont des sels hydratés, représentés par les formules suivantes : $KO,Sn^5O^{10},4HO$ — $NaO,Sn^5O^{10},4HO$. Lorsqu'on les déshydrate, ils se décomposent complétement ; l'acide se sépare à l'état de liberté et abandonne la base. (Fremy.)

## DÉSHYDRATATION DES ACIDES, DES OXYDES ET DES SELS.

### Déshydratation des acides.

Certains acides, tels que les acides sulfurique, phosphorique, retiennent leur eau avec une telle énergie, qu'on ne peut la leur enlever par l'action de la chaleur seule.

Quelques autres acides se déshydratent complétement lorsqu'on les chauffe au rouge : tels sont les acides silicique, borique, stannique, antimonique, etc.

Lorsqu'un acide faible, comme l'acide stannique ou l'acide antimonique, peut se combiner avec l'eau en plusieurs proportions, il arrive souvent que cet acide se déshydrate partiellement lorsqu'on le dessèche à l'air à la température ordinaire, ou qu'on le soumet à une dessiccation dans le vide.

### Déshydratation des bases.

Les seules bases qui retiennent leur eau à une température rouge son la potasse, la soude, la lithine, la baryte, la strontiane; les autres son déshydratées souvent par la plus faible chaleur.

Il suffit même, dans plusieurs cas, de faire bouillir dans l'eau un hydrate d'oxyde métallique pour le déshydrater : c'est ce qui a lieu pour les oxydes de cuivre, d'antimoine, de bismuth, etc.

Souvent les hydrates qui ne se décomposent pas dans l'eau bouillante deviennent anhydres lorsqu'on ajoute à l'eau certains sels alcalins ou des bases telles que la potasse, la soude et l'ammoniaque. Il se produit alors des oxydes anhydres qui peuvent affecter des couleurs et des formes cristallines différentes suivant la nature des corps employés pour effectuer la déshydratation.

En soumettant les hydrates d'oxyde d'étain et d'oxyde de plomb à l'influence des alcalis ou des sels, on obtient le premier de ces oxydes avec une couleur olive, noire ou rouge. L'oxyde de plomb peut, dans les mêmes circonstances, affecter des teintes variables.

### Déshydratation des sels.

L'eau d'hydratation des sels se dégage toujours complétement lorsqu'on les soumet à l'action d'une température rouge. L'eau qui joue le rôle de base se volatilise beaucoup plus difficilement que l'eau de cristallisation.

La présence d'un acide, et principalement de l'acide sulfurique, dans une dissolution saline, empêche souvent le sel de se combiner avec l'eau.

C'est ainsi que les sulfates de fer et de cuivre se déposent à l'état anhydre des dissolutions qui contiennent un grand excès d'acide sulfurique.

L'alcool peut aussi empêcher l'hydratation de certains sels ou les précipiter à l'état anhydre de leur dissolution aqueuse.

---

## PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES, CARACTERES DISTINCTIFS ET PRÉPARATION

# DES PRINCIPAUX GENRES DE SELS.

---

### CHLORURES.

**Propriétés générales.** — Les chlorures, à l'exception du chlorure d'argent et du protochlorure de mercure, sont solubles dans l'eau. Le chlorure de plomb, les protochlorures de cuivre, d'or et de platine sont peu solubles.

Un certain nombre de chlorures sont décomposés par l'eau ; il se forme de l'acide chlorhydrique et des oxydes ou des oxychlorures. Tels sont les chlorures d'antimoine et d'étain.

La plupart des chlorures résistent à l'action d'une température rouge ; cependant les chlorures d'or et de platine, et plusieurs autres chlorures de la dernière section, sont décomposés par la chaleur, dégagent tout leur chlore et laissent le métal pur.

Le chlore tend en général à produire des composés volatils. Exemples : chlorures de fer, d'antimoine, d'étain, de bismuth, de zinc, etc.

Les chlorures se combinent souvent entre eux pour former des chlorures doubles, ou avec les oxydes pour former des oxychlorures.

Les chlorures ne sont pas décomposés par le charbon. Ils sont réduits par l'hydrogène, excepté ceux des métaux des deux premières sections. Lorsqu'on les chauffe avec du bi-oxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ils dégagent du chlore : avec l'acide sulfurique seul, ils donnent de l'acide chlorhydrique. Les chlorures de mercure, d'argent et de plomb sont ceux qui se laissent décomposer avec le plus de difficulté par l'acide sulfurique. On rend le dégagement de l'acide chlorhydrique plus facile en faisant chauffer ces chlorures avec de la potasse ou de la soude avant de les mettre en contact avec l'acide sulfurique.

Traités à chaud par l'acide azotique, les chlorures donnent de l'eau régale, caractérisée par la propriété qu'elle possède de dissoudre l'or : cependant le chlorure d'argent ne produit pas d'eau régale avec l'acide azotique.

Les chlorures forment dans les sels de protoxyde de mercure un précipité blanc de protochlorure de mercure (calomel) insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau de chlore qui le transforme en bichlorure de mercure (sublimé corrosif).

**Caractères distinctifs.** — L'azotate d'argent est le meilleur réactif pour reconnaître les chlorures ; il forme dans leur dissolution un précipité blanc, qui se rassemble promptement par l'agitation en flocons

caillebottés, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans les acides, très solubles dans l'ammoniaque, se colorant rapidement en violet par l'exposition à la lumière, et se dissolvant avec facilité dans les hyposulfites alcalins.

Les chlorures insolubles sont facilement transformés en chlorures alcalins en les calcinant au rouge avec du carbonate de potasse ou de soude.

**Préparation.** — La plupart des chlorures peuvent être facilement préparés en faisant agir le chlore ou l'acide chlorhydrique gazeux sur les métaux. Comme les chlorures sont volatils, la surface du métal reste toujours exposée à l'action du gaz.

On prépare aussi les chlorures en attaquant les métaux ou les oxydes par l'acide chlorhydrique ou par l'eau régale. Dans ce dernier cas, il se forme ordinairement des perchlorures.

Certains chlorures ne peuvent être préparés qu'en faisant agir le chlore sur des mélanges d'oxydes et de charbon.

## BROMURES.

**Propriétés générales.** — Les bromures sont moins volatils que les chlorures, avec lesquels ils sont isomorphes. Les bromures sont solubles, excepté le bromure d'argent et le protobromure de mercure. Le bromure de plomb est également insoluble, ce qui le distingue du chlorure. Un certain nombre de bromures sont décomposés par l'eau : tel est le bromure d'antimoine.

L'acide chlorhydrique transforme les bromures en chlorures; il se forme de l'acide bromhydrique.

Chauffés dans un tube de verre avec du bisulfate de potasse, les bromures dégagent du brôme, que l'on reconnaît à sa couleur jaune orangé et à son odeur vive et désagréable. Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse produit aussi un dégagement de brôme quand on le chauffe avec un bromure.

**Caractères distinctifs.** — La dissolution d'un bromure est décomposée par le chlore et se colore en rouge jaunâtre : l'éther qu'on agite avec la liqueur la décolore en dissolvant le brôme, et prend une teinte jaune foncée.

Les bromures forment avec l'azotate d'argent un précipité blanc légèrement jaunâtre qui est insoluble dans les acides et soluble dans l'ammoniaque.

**Préparation.** — Les bromures s'obtiennent par l'action du brôme ou de l'acide bromhydrique sur les métaux ou les oxydes.

## IODURES.

**Propriétés générales.** — Les iodures formés par les métaux proprement dits sont pour la plupart insolubles dans l'eau ; mais ils se dissolvent

aisément dans les iodures alcalins qui ont une grande tendance à former avec eux des iodures doubles.

Les iodures sont beaucoup moins volatils que les chlorures.

Les iodures alcalins ne se décomposent pas quand on les chauffe au contact de l'air; un grand nombre d'iodures se transforment en oxydes et dégagent de l'iode par la calcination à l'air libre.

Le chlore décompose les iodures en formant des chlorures et mettant l'iode en liberté.

**Caractères distinctifs.** — On constate facilement la présence de la plus faible quantité d'un iodure dans une liqueur, en y ajoutant de l'amidon à l'état d'empois et quelques gouttes d'eau de chlore; l'iode, déplacé, réagit alors sur l'amidon, et produit de l'*iodure d'amidon* qui colore la liqueur en bleu très intense. Dans cette expérience, il faut se garder d'ajouter un excès de chlore qui, en agissant sur l'iode et sur l'eau, produirait de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique qui est sans action sur l'amidon.

On peut éviter l'inconvénient qui résulte de l'emploi d'un excès de chlore en se servant de l'eau oxygénée. Une petite quantité d'un iodure mêlé avec du bi-oxyde de baryum et traitée par l'acide chlorhydrique faible bleuit l'amidon d'une manière très sensible. (M. A. Reynoso.)

On peut reconnaître la présence de la plus faible quantité d'iode en traitant un iodure par de l'acide azotique qui tient en dissolution des produits nitreux : cet acide doit être étendu ; en agitant le mélange avec une petite quantité de sulfure de carbone, ce liquide prend une coloration violette très sensible en dissolvant l'iode mis en liberté.

Les iodures dégagent de l'iode sous forme de vapeurs violettes très intenses, lorsqu'on les chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ou avec de l'azotate d'ammoniaque.

Le bisulfate de potasse décompose les iodures à l'aide de la chaleur, et en dégage des vapeurs violettes caractéristiques.

Les iodures solubles forment avec les sels d'argent un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'ammoniaque ; ce caractère permet de les distinguer des chlorures et des bromures.

De plus, les iodures en dissolution sont précipités en jaune par les sels de plomb, en rouge par les sels de mercure au maximum, et en jaune verdâtre par les sels de mercure au minimum. Un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfureux versé dans les iodures alcalins y forme un précipité blanc jaunâtre de proto-iodure de cuivre.

**Préparation.** — Les iodures alcalins s'obtiennent par l'action de l'iode sur les alcalis; on doit dans ce cas chauffer au rouge la masse saline pour transformer l'iodate en iodure. Les autres iodures sont préparés par double décomposition.

## FLUORURES.

**Propriétés générales.** — Les fluorures alcalins neutres sont solubles et ont une grande tendance à se combiner avec l'acide fluorhydrique pour former des fluorhydrates de fluorures ; les fluorures alcalino-terreux et terreux sont presque insolubles. Les fluorures métalliques proprement dits sont assez peu solubles. Le fluorure d'argent est soluble, de sorte que les fluorures ne précipitent pas l'azotate d'argent. Un certain nombre de fluorures se dissolvent dans les acides et surtout dans l'acide fluorhydrique.

Les fluorures sont peu volatils, excepté quelques perfluorures, comme le perfluorure de chrôme.

Les fluorures en dissolution dans l'eau attaquent le verre à la longue et le dépolissent. Cette action se manifeste promptement sous l'influence de la chaleur.

**Caractères distinctifs.** — Les fluorures, traités par l'acide sulfurique concentré, donnent des vapeurs qui attaquent le verre. Certains minéraux qui contiennent des fluorures, la topaze, par exemple, ne sont point attaqués par l'acide sulfurique. Pour reconnaître alors la présence du fluor, on les fond avec un excès de carbonate de soude dans un creuset de platine; il se forme ainsi du fluorure de sodium, sur lequel on constate les caractères des fluorures solubles.

Chauffés avec un mélange de silice et d'acide sulfurique concentré, les fluorures donnent du fluorure de silicium qui, dans son contact avec l'eau, produit un dépôt de silice gélatineuse.

Un mélange d'un fluorure, d'acide borique et d'acide sulfurique, légèrement chauffé, dégage du fluorure de bore facilement reconnaissable aux vapeurs blanches très intenses qu'il répand à l'air.

Les fluorures solubles donnent avec le chlorure de calcium ammoniacal un précipité blanc, volumineux, légèrement translucide, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique et que l'ammoniaque précipite de cette dissolution.

**Préparation.** — Les fluorures se préparent le plus souvent en traitant les métaux ou les oxydes métalliques par l'acide fluorhydrique. On peut obtenir les fluorures insolubles par double décomposition, au moyen d'un fluorure alcalin et d'un sel métallique.

## HYDROFLUOSILICATES, OU COMBINAISONS DU FLUORURE DE SILICIUM AVEC LES FLUORURES MÉTALLIQUES.

**Propriétés générales.** — Les hydrofluosilicates sont représentés par la formule $2SiFl^3$, $3MFl$.

Les hydrofluosilicates de potasse et de baryte sont à peine solubles

dans l'eau ; ceux de soude et de strontiane s'y dissolvent au contraire en proportion considérable. Les autres sont encore plus solubles.

Les hydrofluosilicates de potasse, de soude, de baryte et de strontiane sont insolubles dans l'alcool.

Les alcalis libres ou carbonatés décomposent les hydrofluosilicates en formant des fluorures alcalins et des silicates.

**Caractères distinctifs.** — Les hydrofluosilicates soumis à l'action de la chaleur se dédoublent en fluorure de silicium qui se dégage et en fluorures métalliques. L'acide sulfurique les décompose et en dégage du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique.

**Préparation.** — On prépare les hydrofluosilicates en traitant les bases par l'acide hydrofluosilicique. Il faut avoir soin de ne pas employer un excès de base qui décomposerait le sel formé.

## HYDROFLUOBORATES, OU COMBINAISONS DU FLUORURE DE BORE AVEC LES CHLORURES MÉTALLIQUES.

**Propriétés générales.** — Les hydrofluoborates sont représentés par la formule $MFl,BFl^3$. Ils sont solubles dans l'eau ; l'hydrofluoborate de potasse est très peu soluble. On le distingue aisément de l'hydrofluosilicate en ce qu'il n'est point décomposé par l'ammoniaque.

Un certain nombre d'hydrofluoborates paraissent ne point être décomposés par les alcalis ou les carbonates alcalins. Par l'action prolongée d'une forte chaleur, ils sont tous transformés en fluorures métalliques, et du fluorure de bore se dégage.

**Caractères distinctifs.** — L'acide sulfurique concentré décompose les hydrofluoborates en dégageant d'abord du fluorure de bore, puis de l'acide fluorhydrique.

**Préparation.** — On obtient les hydrofluoborates en faisant agir l'acide hydrofluoborique sur les bases.

## CYANURES.

**Propriétés générales.** — Les cyanures des métaux des deux premières sections sont solubles dans l'eau ; leur odeur et leur saveur rappellent celles de l'acide cyanhydrique ; leur réaction est fortement alcaline. Lorsqu'ils sont secs et qu'ils ne contiennent pas un excès de base, ils résistent à une haute température sans se décomposer.

Une ébullition prolongée dans l'eau les altère, produit un dégagement d'ammoniaque et laisse pour résidu un formiate :

$$KC^2Az + 4HO = KO,C^2HO^3 + AzH^3.$$

Les acides les plus faibles dégagent l'acide cyanhydrique des cyanures solubles.

Les cyanures solubles forment avec les sels de fer au minimum un précipité blanc qui bleuit au contact de l'air.

La plupart des cyanures métalliques des quatre dernières sections sont insolubles; il faut en excepter quelques uns, tels que le cyanure d'or et le cyanure de mercure.

Les cyanures insolubles se dissolvent directement dans les cyanures alcalins, et forment des combinaisons nombreuses dont les plus importantes sont les *cyanoferrures* et les *cyanoferrides*. Ces derniers composés seront décrits à l'article *Fer*.

Quelques cyanures métalliques proprement dits dégagent de l'azote par l'action de la chaleur et donnent des carbures métalliques : tels sont les cyanures de zinc et de plomb. D'autres se dédoublent en cyanogène et en métaux, comme les cyanures de mercure et d'argent. Mais le plus souvent les cyanures donnent à la fois de l'azote et du cyanogène, des métaux et des carbures métalliques.

Les cyanures de mercure et d'argent, soumis à l'action de l'eau à 280° dans des tubes fermés aux deux bouts, se décomposent en donnant du carbonate d'ammoniaque et du mercure ou de l'argent métalliques. Les autres cyanures produisent dans les mêmes circonstances du formiate et du carbonate d'ammoniaque et des acides métalliques. (M. A. Reynoso.)

**Caractères distinctifs.** — On reconnaît aisément les cyanures à l'odeur d'acide cyanhydrique qu'ils dégagent quand on les traite par un acide. On doit employer, dans cette expérience, l'acide chlorhydrique, un certain nombre de cyanures n'étant point attaqués par les acides sulfurique et azotique.

**Préparation.** — Les cyanures insolubles s'obtiennent par double décomposition, au moyen des cyanures alcalins dont la préparation sera décrite à l'article *Cyanure de potassium*.

## SULFURES.

**Propriétés générales.** — Les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Les sulfures d'aluminium, de zirconium et de magnésium sont décomposés par l'eau; le dernier n'est attaqué que par l'eau bouillante; il se dégage de l'acide sulfhydrique et il se forme de l'alumine, de la zircone et de la magnésie. Les sulfures métalliques proprement dits sont insolubles dans l'eau. Ils présentent souvent un éclat métallique très prononcé. Quelques uns sont très fusibles ; mais ils sont rarement volatils.

La plupart des sulfures sont indécomposables par la chaleur ou du moins ne dégagent qu'une partie de leur soufre ; quelques uns cependant

sont ramenés à l'état métallique : tels sont les sulfures d'or et de platine qui se décomposent lorsque la température est suffisamment élevée.

L'oxygène agit sur les sulfures à l'aide de la chaleur ou même à la température ordinaire ; le soufre se dégage en partie à l'état d'acide sulfureux et les métaux restent à l'état d'oxydes, d'oxysulfures, de sulfates, d'hyposulfites, etc.

L'hydrogène opère la décomposition d'un certain nombre de sulfures.

Les sulfures se combinent entre eux pour former des *sulfosels ;* les sulfures alcalins jouent le rôle de *sulfobases*, de sorte qu'un sulfure qui est soluble dans les dissolutions des sulfures alcalins doit être ordinairement considéré comme un *sulfacide*. Les sulfosels à sulfobases alcalines sont solubles dans l'eau ; ceux qui sont formés par des sulfures des métaux proprement dits jouant le rôle de sulfobases sont insolubles.

**Caractères distinctifs.** — Les sulfures traités par les acides dégagent en général de l'acide sulfhydrique facilement reconnaissable à son odeur et à son action sur les sels de plomb. Les sulfures chauffés à la flamme oxydante du chalumeau ou dans un tube ouvert dégagent de l'acide sulfureux qu'on reconnaît à son odeur et à son action sur les couleurs végétales, et forment souvent des sulfates faciles à caractériser.

**Préparation.** — Le soufre se combine directement avec la plupart des métaux ; aussi prépare-t-on un grand nombre de sulfures en chauffant des mélanges de soufre et de différents métaux.

Plusieurs sulfures peuvent être obtenus en décomposant des sulfates par le charbon, ou les oxydes par le sulfure de carbone à une température élevée.

La plupart des sulfures métalliques proprement dits se préparent en précipitant les dissolutions métalliques par l'acide sulfhydrique, ou les sulfures alcalins qu'on obtient en faisant agir le soufre ou l'acide sulfhydrique sur les alcalis.

La méthode suivante permet d'obtenir un certain nombre de sulfures qui ne se combinent pas avec les sulfures alcalins : on calcine au creuset brasqué un mélange de soufre, d'un carbonate alcalin et d'un oxyde métallique ; cet oxyde se réduit, l'oxygène se dégage à l'état d'oxyde de carbone, et le métal se combine avec une partie du soufre du polysulfure alcalin qui se forme en même temps.

### Monosulfures.

Les monosulfures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau ; leurs dissolutions sont incolores et peuvent donner des cristaux qui renferment de l'eau de cristallisation ; leur saveur est sulfureuse, et leur réaction est fortement alcaline. Ils répandent à l'air une légère odeur d'acide sulfhydrique.

Ils forment avec les sels des quatre dernières sections des précipités diversement colorés, qui servent souvent de caractères pour reconnaître les métaux. Les sulfures de fer, de plomb, de cuivre, etc., sont noirs; celui de zinc est blanc; celui d'antimoine, rouge orangé; celui de manganèse, couleur de chair; celui de cadmium, jaune pur.

Les monosulfures alcalins sont décomposés par les acides, même les plus faibles, qui en dégagent l'acide sulfhydrique, sans former un dépôt de soufre. L'équation suivante, dans laquelle on représente un métal alcalin par M et un acide par A, rend compte de cette réaction : $MS + HO + A = MO,A + HS$.

Si l'on eût employé un hydracide HR, au lieu d'un oxacide, la réaction eût été représentée ainsi : $MS + HR = MR + HS$.

Comme les monosulfures ne contiennent que 1 équivalent de soufre pour 1 équivalent de métal, on comprend que cet équivalent de soufre se dégage à l'état d'acide sulfhydrique en se combinant avec l'équivalent d'hydrogène contenu dans l'eau ou dans l'hydracide, et que dans la réaction d'un acide sur un monosulfure, il ne se produise pas de dépôt de soufre.

Les dissolutions des monosulfures se décomposent lentement au contact de l'air et se changent en un mélange de carbonate et d'hyposulfite.

Avant de se décomposer complétement, les monosulfures se colorent en jaune, et se transforment d'abord en polysulfures qui se changent par une oxydation subséquente en hyposulfites incolores. La coloration des monosulfures au contact de l'air n'a lieu qu'autant que le soufre provenant de l'acide sulfhydrique dégagé par l'acide carbonique de l'air, et dont l'hydrogène a été brûlé par l'air, s'est redissous dans la partie du monosulfure non encore altérée. (MM. Fordos et Gélis.) (Voy. *Monosulfure de potassium.*)

Les monosulfures résistent en général à l'action de la chaleur, lorsqu'ils sont anhydres : quelques uns cependant perdent une partie de leur soufre quand on les chauffe.

### Polysulfures.

Les polysulfures alcalins sont tous colorés en jaune; leur saveur est la même que celle des monosulfures, et leur réaction est alcaline.

Traités par les acides, ils dégagent de l'hydrogène sulfuré et laissent un dépôt de soufre.

Ce soufre, au moment de sa précipitation, est d'un blanc à peine jaunâtre, mais il reprend bientôt sa couleur jaune naturelle. Dans leur décomposition par les oxacides ou par les hydracides, les polysulfures laissent déposer *autant d'équivalents de soufre moins un*, qu'ils en contenaient avant leur décomposition :

$$KS^5 + HO + SO^3 = KO,SO^3 + HS + 4S.$$

Si le polysulfure est versé dans un acide, il se forme du bisulfure d'hydrogène.

Lorsqu'on ajoute des polysulfures dans les différentes dissolutions métalliques, ils y forment des précipités qui sont, en général, des mélanges de sulfures et de soufre; mais il arrive aussi quelquefois qu'ils produisent des polysulfures métalliques. C'est ainsi qu'en précipitant un sel de plomb par un polysulfure alcalin, on voit se former d'abord une poudre rouge, qui est probablement un polysulfure de plomb; mais ce corps, étant très instable, noircit au bout de quelques instants, et se transforme en un mélange de soufre et de protosulfure de plomb.

Les polysulfures alcalins en dissolution dans l'eau se décolorent peu à peu au contact de l'air et se changent en hyposulfites. Si le polysulfure contient plus de 2 équivalents de soufre pour 1 équivalent de métal, sa dissolution exposée à l'air laisse précipiter du soufre.

Le peroxyde de manganèse transforme rapidement les polysulfures en hyposulfites.

**Sulfhydrates de sulfures.**

Les monosulfures alcalins et alcalino-terreux sont les seuls qui puissent se combiner avec l'acide sulfhydrique pour former des sulfhydrates de sulfures MS,HS. (Voy. *Sulfure de potassium.*)

Aussi quand on verse dans une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium ou de sodium un sel de cuivre ou de manganèse, il se produit une vive effervescence due à un dégagement d'acide sulfhydrique, et en même temps une précipitation de monosulfure de cuivre ou de manganèse :

$$KS,HS + MnO,SO^3 = KO,SO^3 + MnS + HS.$$

Pour la même quantité de métal alcalin, les sulfhydrates de sulfures dégagent avec les acides une quantité d'hydrogène sulfuré double de celle que dégagent les monosulfures :

$$KS,HS + SO^3,HO = KO,SO^3 + 2HS.$$
$$KS + SO^3,HO = KO,SO^3 + HS.$$

On retrouve dans les sulfhydrates de sulfures l'odeur, la saveur hépatique et la réaction alcaline des monosulfures. Les produits de leur décomposition au contact de l'air sont les mêmes que ceux des monosulfures.

Les sulfhydrates de sulfures en dissolution dans l'eau peuvent être considérés comme des bisulfhydrates : $KS,HS + HO = KO,(HS)^2$.

Mêlés avec des dissolutions alcalines, ils se changent aussitôt en monosulfures : $KS,HS + KO = HO + 2KS$.

Les sulfhydrates de sulfures sont décomposés par la concentration en monosulfures et en acide sulfhydrique qui se dégage; toutefois ceux de potasse et de soude ont été obtenus en cristaux incolores, très solubles dans l'eau.

## SÉLÉNIURES.

**Propriétés générales.** — Les séléniures naturels ou artificiels présentent beaucoup d'analogie avec les sulfures.

Les séléniures alcalins sont solubles dans l'eau ; l'odeur et la saveur de leurs dissolutions sont les mêmes que celles des sulfures solubles.

Les séléniures sont transformés en oxydes par la calcination ; le sélénium se volatilise et brûle partiellement en formant de l'acide sélénieux. Il est plus difficile de chasser par le grillage le sélénium des séléniures que le soufre des sulfures ; ce qui tient à ce que le sélénium est beaucoup moins volatil que le soufre.

Les séléniures alcalins se combinent avec d'autres séléniures et forment avec eux des composés analogues aux sulfosels auxquels on a donné le nom de *sélénisels.*

**Caractères distinctifs.** — Les séléniures, chauffés à la flamme extérieure du chalumeau, dégagent une odeur caractéristique de raifort.

En calcinant un séléniure dans un tube ouvert aux deux bouts, on peut obtenir un sublimé rouge-cinabre de sélénium qui vient se condenser sur les parties froides du tube.

**Préparation.** — On obtient les séléniures insolubles en précipitant les dissolutions métalliques par l'acide sélénhydrique. On peut aussi fondre des mélanges de sélénium et de différents métaux.

Les séléniures solubles peuvent être obtenus en faisant agir le sélénium sur les alcalis ; il se forme en même temps des sélénites.

## TELLURURES.

**Propriétés générales.** — Les tellurures présentent une analogie complète avec les sulfures et avec les séléniures.

Les tellurures alcalins sont solubles dans l'eau ; leurs dissolutions sont colorées en rouge vineux.

**Caractères distinctifs.** — Les tellurures soumis à la calcination dans un tube ouvert aux deux bouts donnent un sublimé blanc d'acide tellureux.

Chauffés à la flamme extérieure du chalumeau, ils n'exhalent aucune odeur, ce qui les distingue des séléniures.

**Préparation.** — Les tellurures alcalins s'obtiennent en calcinant les alcalis avec un mélange d'acide tellureux et de charbon. Les tellurures insolubles se préparent au moyen de l'acide tellurhydrique et des dissolutions métalliques. On peut aussi combiner directement le tellure avec les métaux.

## PHOSPHURES.

Les phosphures alcalins et alcalino-terreux sont décomposés par l'eau avec dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Les autres phosphures sont insolubles dans l'eau.

Le phosphore peut se combiner directement avec un certain nombre de métaux et surtout avec ceux de la première section.

Les phosphures alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent par l'action du phosphore sur les oxydes.

On peut préparer les phosphures de cuivre, de plomb, d'étain en précipitant par l'hydrogène phosphoré les dissolutions des sels formés par ces métaux.

Quelques phosphures peuvent être obtenus en décomposant les phosphates par le charbon.

## ARSÉNIURES.

Les arséniures possèdent souvent l'éclat métallique ; ils sont insolubles dans l'eau ; ils présentent la propriété caractéristique de dégager de l'hydrogène arsénié quand on les traite par l'acide chlorhydrique

On prépare les arséniures en chauffant des mélanges d'arsenic et de différents métaux, ou en réduisant les arséniates par le charbon.

## AZOTATES.

**Propriétés générales.** — Dans les azotates neutres l'oxygène de l'acide est quintuple de celui de la base. Il existe des azotates basiques, qui sont très peu solubles, et qui contiennent 2, 3 et 6 fois plus de base que les azotates neutres. On ne connaît jusqu'à présent aucun azotate acide ; les azotates restent neutres en cristallisant dans l'acide azotique le plus concentré.

Tous les azotates sont solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur : les uns se décomposent, d'abord en oxygène et en azotites qui se réduisent ensuite en bases, en oxygène et en deutoxyde d'azote ou en azote ; les autres donnent immédiatement des bases, et dégagent de l'oxygène, de l'acide hypo-azotique ou de l'acide azotique hydraté. Si la base d'un azotate ainsi décomposé peut absorber de l'oxygène, elle se suroxyde.

Les azotates chauffés avec du charbon ou d'autres matières combustibles produisent souvent une détonation.

Tous les azotates *fusent* en activant la combustion lorsqu'on les jette sur des charbons incandescents ; cette propriété constitue un de leurs principaux caractères.

Les azotates sont décomposés par l'acide sulfurique concentré, qui en dégage des vapeurs blanches d'acide azotique.

**Caractères distinctifs.** — Les azotates chauffés avec de l'acide chlorhydrique forment de l'eau régale qui dissout l'or en se colorant en jaune.

En présence de l'acide sulfurique et du cuivre, ils dégagent du deutoxyde d'azote qui devient rutilant à l'air. En faisant bouillir un azotate avec de l'acide sulfurique concentré, on déplace l'acide azotique; on reconnaît alors que la liqueur peut décolorer le sulfate d'indigo, jaunir les tuyaux de plume et colorer en brun les sels de protoxyde de fer.

Pour reconnaître dans un liquide la présence d'une faible quantité d'un azotate, on dissout du sulfate de protoxyde de fer dans de l'eau mêlée d'acide sulfurique, on y ajoute la liqueur à essayer, et l'on y plonge une lame de fer. La dissolution se colore en rose ou en brun si elle contient un azotate. Cette coloration est due à ce que le sel de fer au minimum dissout le bi-oxyde d'azote provenant de la décomposition de l'acide azotique par le fer sous l'influence de l'acide sulfurique.

Les azotates peuvent être reconnus par un procédé très sensible qui consiste à les chauffer graduellement jusqu'au rouge dans un petit tube, ou mieux dans un petit appareil distillatoire, après les avoir préalablement mêlés avec le double de leur poids de potasse ou de soude caustiques et une petite quantité de charbon. La décomposition de l'azotate et celle de l'eau en présence du charbon et d'un alcali produisent du carbonate de potasse ou de soude et un dégagement d'ammoniaque. Ce dégagement d'ammoniaque, facile à constater, indique la présence d'un azotate. Avant de procéder à un essai de ce genre, il faut s'assurer que le corps que l'on examine ne contient pas de sels ammoniacaux ni de matières organiques azotées.

**Préparation.** — Les azotates se préparent en traitant par l'acide azotique les métaux, les oxydes, les carbonates ou les sulfures métalliques.

## AZOTITES.

**Propriétés générales.** — On ne connaît aucun azotite acide. Les azotites basiques contiennent 2, 3, 4 et 6 fois plus de base que les azotites neutres; ces derniers ont pour formule : $MO,AzO^3$. Les azotites neutres alcalins et alcalino-terreux présentent une réaction alcaline aux réactifs colorés.

Tous les azotites sont solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. L'azotite d'argent est peu soluble dans l'eau. Les azotites sont solubles sans décomposition dans l'acide acétique, à la température ordinaire.

Un mélange d'acide chlorhydrique et d'un azotite ne dissout pas l'or.

Les azotites activent la combustion du charbon, mais à un degré moindre que les azotates.

Leurs dissolutions se transforment en azotates par une ébullition prolongée avec l'eau, et laissent dégager du bi-oxyde d'azote.

**Caractères distinctifs.** — Les azotites traités à froid par l'acide sulfurique étendu dégagent immédiatement des vapeurs rutilantes.

**Préparation.** — On obtient l'azotite de potasse, qui sert à préparer ensuite les autres azotites, en recevant dans une dissolution de potasse le produit qui résulte de l'action de l'acide azotique sur l'amidon. On peut obtenir encore l'azotite de potasse en soumettant l'azotate de potasse à une calcination modérée.

## CHLORATES.

**Propriétés générales.** — Dans les chlorates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 5 : 1. On ne connaît pas de chlorates acides, ni de chlorates basiques. Les chlorates neutres sont neutres aux réactifs colorés.

Tous les chlorates sont très solubles dans l'eau, excepté le chlorate de potasse, qui est peu soluble dans l'eau froide.

Les chlorates sont décomposables par la chaleur. Les chlorates de la première et de la deuxième section donnent, lorsqu'on les chauffe, de l'oxygène et un résidu de chlorure ; en général, les autres chlorates dégagent de l'oxygène, du chlore, et laissent un résidu d'oxyde ou d'oxychlorure.

Les chlorates, et principalement le chlorate de potasse, sont des oxydants énergiques. Ils forment avec les matières combustibles, telles que les résines, le soufre, le charbon, le phosphore, des poudres qui fulminent par le choc ou par l'action de la chaleur.

Les chlorates sont décomposés par l'iode, surtout en présence d'une petite quantité d'acide azotique, et transformés en iodates.

**Caractères distinctifs.** — L'acide sulfurique concentré décompose les chlorates en acide perchlorique et en acide hypochlorique, dont l'odeur et la couleur jaune rougeâtre sont caractéristiques ; mais cette réaction ne doit être essayée que sur une petite quantité de chlorate, car elle donne lieu à des détonations.

Les chlorates ne précipitent pas les sels d'argent, parce que le chlorate d'argent est soluble. Les chlorates, qui se changent en chlorures par l'action de la chaleur, précipitent l'azotate d'argent après qu'on les a calcinés.

**Préparation.** — Les chlorates s'obtiennent facilement au moyen du chlorate de baryte dont la préparation a été indiquée à l'article *Acide chlorique.*

## PERCHLORATES.

**Propriétés générales.** — Les perchlorates sont en général solubles dans l'eau, et la plupart sont déliquescents et solubles dans l'alcool. Le

perchlorate de potasse est très peu soluble dans l'eau froide, et complétement insoluble dans l'alcool : aussi l'acide perchlorique précipite les sels de potasse, sans excepter le chlorate, et sert à les caractériser. Le perchlorate d'ammoniaque est aussi très peu soluble.

Tous les perchlorates sont neutres aux réactifs colorés.

Ils se décomposent à une température plus élevée que les chlorates, et dégagent plus d'oxygène pour le même poids de sel décomposé :

$$\underbrace{KO,ClO^7}_{\text{Perchlorate de potasse.}} = KCl + O^8.$$

$$\underbrace{KO,ClO^5}_{\text{Chlorate de potasse.}} = KCl + O^6.$$

**Caractères distinctifs.** — Les perchlorates se comportent avec le charbon et les corps combustibles comme les chlorates, mais on les distingue de ces derniers sels en ce qu'ils ne se colorent ni par l'acide sulfurique concentré, ni par l'acide chlorhydrique.

**Préparation.** — Le perchlorate de baryte, dont la préparation a été indiquée à l'article *Acide perchlorique*, sert à préparer les autres perchlorates au moyen des sulfates.

## CHLORITES.

**Propriétés générales.** — Les chlorites ont pour formule générale $MO,ClO^3$ ; ils sont solubles dans l'eau. Les chlorites de plomb et d'argent sont peu solubles et se précipitent facilement de leurs dissolutions sous forme de paillettes micacées. Les chlorites alcalins sont déliquescents ; la dissolution du chlorite de potasse se décompose par l'ébullition en un mélange de chlorate et de chlorure. Le chlorite de soude ne se décompose qu'à 250°. Les chlorites de baryte et de strontiane sont très solubles.

Les chlorites possèdent des propriétés oxydantes énergiques.

**Caractères distinctifs.** — Les chlorites alcalins forment un précipité de peroxyde de manganèse ou de peroxyde de fer dans les dissolutions des sels de protoxyde de manganèse ou de fer.

Traités par un acide affaibli, les chlorites dégagent de l'acide chloreux que l'on distingue de l'acide hypochlorique en ce qu'il ne forme pas de chlorate quand on le sature par la potasse.

Les chlorites décolorent l'indigo sous l'influence des acides, et en présence de l'acide arsénieux, ce qui les distingue des hypochlorites.

**Préparation.** — On obtient le chlorite de potasse en faisant arriver de l'acide chloreux dans une dissolution de potasse. Quand on emploie

l'acide tartrique pour préparer l'acide chloreux, le chlorite ainsi obtenu est mélangé de carbonate; il vaut mieux, dans ce cas, saturer l'acide avec de l'eau de baryte; le carbonate de baryte, qui est insoluble, se sépare.

Le chlorite de plomb s'obtient par double décomposition au moyen d'un chlorite alcalin et d'une dissolution d'azotate de plomb bien neutre. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique faible, donne de l'acide chloreux très pur.

Le chlorite d'argent se prépare avec le chlorite de potasse et l'azotate d'argent. Il se présente comme le chlorite de plomb, sous forme de paillettes jaunes brillantes. Il se décompose avec explosion à 105°.

## HYPOCHLORITES.

**Propriétés générales.** — On ne connaît que des hypochlorites neutres $MO,ClO$.

Ils sont tous solubles dans l'eau et possèdent l'odeur de l'acide hypochloreux. Ils détruisent les couleurs végétales et même l'indigo, surtout en présence d'un acide.

On les considère comme des oxydants très énergiques. Mis en contact avec le sulfure de plomb, ils le font passer rapidement à l'état de sulfate. Leurs actions oxydantes ou chlorurantes s'exercent surtout quand on les décompose par un acide. Ils dégagent de l'acide hypochloreux, plus ou moins mélangé de chlore, sous l'influence des acides les plus faibles, et même de l'acide carbonique.

Les hypochlorites ont peu de stabilité. L'action de l'eau bouillante, la concentration de leur dissolution, l'exposition à la lumière, tendent à les transformer en chlorures et en chlorates. La présence d'un excès de base retarde cette décomposition.

**Caractères distinctifs.** — La propriété que possèdent les hypochlorites de décolorer l'indigo sous l'influence des acides faibles suffit pour les distinguer. De plus, leurs dissolutions forment dans les sels de manganèse et de plomb des précipités de bi-oxyde de manganèse et d'acide plombique.

**Préparation.** — Les hypochlorites de potasse, de soude et de chaux sont les seuls qui aient été étudiés; ils se forment dans l'action du chlore sur les bases libres ou carbonatées.

## BROMATES.

**Propriétés générales.** — On ne connaît que des bromates neutres $MO,BrO^5$. Ces composés sont solubles dans l'eau, excepté le bromate de plomb qui est peu soluble et le bromate d'argent qui est presque insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique. Ce bromate est soluble dans

l'ammoniaque ; il n'est pas décomposé par la lumière, ce qui le distingue du chlorure d'argent.

Les bromates se comportent avec les corps combustibles comme les chlorates.

Chauffés avec de l'acide sulfurique, même très étendu, ils se décomposent ; le brôme et l'oxygène se séparent complétement, tandis que l'acide sulfurique s'unit à leur base. La chaleur décompose les bromates alcalins et alcalino-terreux, en oxygène et en bromures.

**Caractères distinctifs.** — Les bromates se distinguent facilement des chlorates, en ce qu'ils précipitent l'azotate d'argent et qu'ils dégagent du brôme quand on les traite par l'acide sulfurique ou par l'acide azotique.

**Préparation.** — Le bromate de potasse se produit dans l'action du brôme sur la potasse. Les autres bromates solubles peuvent s'obtenir au moyen des bases et de l'acide bromique libre.

## IODATES.

**Propriétés générales.** — L'acide iodique forme quelques sels acides, principalement avec la potasse. Les iodates neutres ($MO,IO^5$) sont très peu solubles, excepté les iodates alcalins, qui sont au contraire très solubles.

L'acide sulfurique et d'autres oxacides décomposent les iodates en les transformant en sels acides, ou en mettant l'acide iodique en liberté.

Les iodates sont tous décomposés par la chaleur ; plusieurs laissent dégager de l'oxygène et des vapeurs d'iode ; d'autres, comme les iodates de potasse, de soude et de chaux, dégagent seulement de l'oxygène et laissent un résidu d'iodure.

Les acides sulfureux et sulfhydrique s'emparent de leur oxygène et mettent l'iode en liberté.

Les iodates projetés sur des charbons rouges en activent la combustion, mais avec moins de vivacité que les chlorates.

**Caractères distinctifs.** — Les iodates solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité d'iodate d'argent soluble dans l'ammoniaque, mais insoluble dans l'acide azotique, ce qui les distingue des bromates.

**Préparation.** — On obtient facilement une dissolution d'iodate de soude ou de potasse, mêlée de chlorures de sodium ou de potassium (voyez *Acide iodique*) ; la plupart des autres iodates étant insolubles, on peut les préparer par double décomposition au moyen de l'un des iodates alcalins.

## PERIODATES, OU HEPTA-IODATES.

**Propriétés générales.** — Les periodates neutres sont très peu solubles dans l'eau, ou bien ils sont décomposés par ce liquide ; cependant le

periodate neutre de soude est très soluble. Les periodates basiques sont très peu solubles dans l'eau, mais l'acide azotique les dissout aisément.

Soumis à l'action de la chaleur, les periodates dégagent de l'oxygène et laissent pour résidu un iodure ou un mélange d'oxyde et d'iodure, suivant qu'ils sont neutres ou basiques :

$$NaO,IO^7 = NaI + O^8 ; (NaO)^2,IO^7 = NaO + NaI + O^8.$$

**Caractères distinctifs.** — Les periodates neutres ou basiques donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune de periodate d'argent basique soluble dans l'acide azotique.

Le periodate de soude bibasique est à peine soluble dans l'eau et sert à caractériser la soude.

**Préparation.** — Le periodate de soude bibasique s'obtient en traitant l'iodate de soude par le chlore. La dissolution de ce sel basique dans l'acide azotique permet d'obtenir par double décomposition la plupart des autres periodates, tels que le periodate d'argent neutre. Au moyen de ce sel dissous dans l'acide azotique et d'un chlorure, on peut préparer un periodate neutre quelconque.

## SULFATES.

**Propriétés générales.** — Les sulfates neutres et les sulfates acides sont solubles dans l'eau, à l'exception de ceux de baryte et de plomb, qui ne se dissolvent ni dans l'eau ni dans les acides, excepté dans l'acide sulfurique concentré et bouillant : les sulfates de strontiane et de chaux sont très peu solubles. Les sulfates sont en général insolubles dans l'alcool. Les sulfates basiques sont peu solubles dans l'eau et se dissolvent dans les acides étendus.

Les sulfates neutres rougissent le tournesol, à l'exception des sulfates alcalins et alcalino-terreux, et des sulfates de protoxyde de manganèse et d'argent.

Tous les sulfates, excepté les sulfates alcalins et alcalino-terreux, le sulfate de magnésie et le sulfate de plomb, sont décomposés par la chaleur, laissent dégager de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Il se forme quelquefois dans cette décomposition une certaine quantité d'acide sulfurique anhydre; la base des sulfates, devenue libre, éprouve les mêmes modifications que si on la chauffait en présence de l'oxygène : tantôt elle reste non altérée, tantôt elle se suroxyde. Les sulfates de mercure, d'argent, de palladium, laissent un résidu métallique quand on les calcine.

Tous les sulfates sont décomposés par le charbon : ceux des deux premières sections, à l'exception des sulfates de magnésie et d'alumine, donnent des monosulfures lorsqu'on les chauffe avec du charbon à une température blanche, et des polysulfures mêlés à des oxydes, si la température ne dépasse pas le rouge sombre.

Les sulfates des quatre dernières sections, chauffés avec du charbon, donnent souvent de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux, du sulfure de carbone, un sulfure métallique, et quelquefois même le métal libre.

Si l'on ajoute de la potasse ou de la soude au mélange de sulfate métallique et de charbon, les alcalis enlèvent l'acide sulfurique au sulfate; et après la calcination le sulfate ainsi formé se trouve réduit par le charbon à l'état de sulfure alcalin : un composé de ce genre étant plus facile à reconnaître que les sulfates métalliques insolubles, on fait intervenir souvent les alcalis ou leurs carbonates pour reconnaître la présence des sulfates. Toutefois on doit se rappeler que la propriété de former des sulfates avec les alcalis et le charbon appartient à tous les sels formés par l'union des bases avec les divers oxacides du soufre.

**Caractères distinctifs.** — Les sulfates solubles sont caractérisés surtout par la propriété de former dans les dissolutions étendues des sels de baryte un précipité blanc de sulfate de baryte qui est insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et chlorhydrique. Les séléniates seuls présentent ce même caractère.

**Préparation.** — Les sulfates se préparent le plus souvent par l'action de l'acide sulfurique sur les métaux, les oxydes, les carbonates, les chlorures, les azotates métalliques ; quelquefois par l'oxydation des sulfures au contact de l'air et sous l'influence de l'eau : c'est ainsi qu'on prépare les sulfates de fer et de cuivre.

## SULFITES.

**Propriétés générales.** — Les sulfites alcalins sont solubles ; les sulfites alcalino-terreux sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides étendus.

Les sulfites solubles, et particulièrement les sulfites alcalins, absorbent l'oxygène de l'air, et se changent en sulfates. La calcination à l'abri de l'air convertit les sulfites alcalins et alcalino-terreux en sulfates et en sulfures ; la chaleur chasse l'acide sulfureux des sulfites des quatre dernières sections.

Les sulfites les mieux connus sont les sulfites neutres ($MO,SO^2$) et les bisulfites ($MO,2SO^2$).

**Caractères distinctifs.** — Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent les sulfites et en dégagent de l'acide sulfureux, sans former de dépôt de soufre et sans qu'il y ait production d'acide sulfurique. Cette décomposition est accompagnée d'une vive effervescence, lorsque les liqueurs sont concentrées. On reconnaît aisément la présence de l'acide

sulfureux à son odeur, ou à la propriété qu'il possède de décolorer le permanganate de potasse, de réduire le chlorure d'or, etc.

L'acide azotique change les sulfites en sulfates, en produisant des vapeurs nitreuses. Le chlore les sulfatise aussi en déterminant la décomposition de l'eau dont l'oxygène s'unit à l'acide sulfureux :

$$KO,SO^2 + Cl + HO = KO,SO^3 + HCl.$$

**Préparation.** — Les sulfites s'obtiennent par l'action directe de l'acide sulfureux sur les bases.

## HYPOSULFITES (1).

Les hyposulfites sont tous solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. L'hyposulfite de baryte est très peu soluble dans l'eau. Les hyposulfites alcalins laissent pour résidu un mélange de sulfate et de polysulfure. Une dissolution d'hyposulfite de chaux se décompose par la chaleur en soufre et en sulfite de chaux.

Les acides, et particulièrement les acides chlorhydrique et sulfurique, les décomposent, en dégagent de l'acide sulfureux et produisent, soit immédiatement, soit après quelques instants, un dépôt de soufre. Cette propriété est une des plus caractéristiques.

Le chlore et les hypochlorites font passer à l'état d'acide sulfurique tout le soufre contenu dans les hyposulfites. L'iode et les sels de peroxyde de fer les transforment en tétrathionates. Ces deux dernières réactions sont représentées par les formules suivantes :

$$1^\circ\ 2(NaO,S^2O^2) + I = NaI + NaO,S^4O^5;$$
$$2^\circ\ Fe^2Cl^3 + 2(NaO,S^2O^2) = NaO,S^4O^5 + NaCl + 2FeCl.$$

Les pentathionates ($MO,S^5O^5$) dont l'acide est isomérique avec l'acide hyposulfureux $S^2O^2$, n'exercent aucune action sur l'iode, ce qui permet de distinguer facilement les hyposulfites des pentathionates ; une dissolution alcoolique d'iode est subitement décolorée par les hyposulfites.

Le chlorure d'argent se dissout dans les hyposulfites alcalins avec la même facilité que dans l'ammoniaque ; il se produit un hyposulfite double, qui présente d'abord une saveur sucrée très prononcée, bientôt suivie de la saveur métallique et styptique des sels d'argent.

L'acide azotique produit dans les hyposulfites un abondant dépôt de soufre, accompagné d'un dégagement de vapeurs rutilantes.

(1) Nous donnons ici avec détail les caractères génériques des hyposulfites et des sels appartenant à la série thionique, parce que ces sels pris isolément présentent peu d'intérêt et seront examinés d'une manière succincte Les détails relatifs à la préparation de ces composés ont été donnés à propos de la préparation des acides de la série thionique.

Les perchlorures de cuivre et d'or sont ramenés par les hyposulfites à l'état de protoxyde : les produits de cette réaction consistent en tétrathionates et en hyposulfites doubles à base d'alcali et de protoxyde d'or ou de cuivre.

Les hyposulfites forment avec l'azotate d'argent neutre un précipité d'hyposulfite d'argent qui est blanc au moment de sa formation, mais qui ne tarde pas à devenir noir. Cette coloration est due à du sulfure d'argent qui se forme, et qui retient la moitié du soufre de l'hyposulfite, l'autre moitié passant à l'état d'acide sulfurique :

$$AgO,AzO^5 + MO,S^2O^2 = MO,SO^3 + AgS + AzO^5.$$

Les seuls hyposulfites assez peu solubles pour être obtenus par précipitation sont ceux de baryte et de plomb. La plupart des hyposulfites formés par les métaux proprement dits ont une grande tendance à se décomposer.

L'acide hyposulfureux ne forme avec les bases qu'une série de sels neutres ($MO,S^2O^2$). Ils se combinent souvent entre eux pour produire des sels doubles peu solubles dans l'eau et presque insolubles dans l'alcool.

## SELS DE LA SÉRIE THIONIQUE.

Les dithionates ou hyposulfates sont tous solubles dans l'eau, et cristallisent en général avec une grande facilité.

Les produits de la série thionique prennent de la stabilité en présence des acides, mais les alcalis les décomposent facilement, en exceptant toutefois les dithionates. Ainsi les acides polythioniques produisent avec la potasse les réactions suivantes :

$$2S^5O^5 + 5KO = 5(KO,S^2O^2).$$
$$2(KO,S^4O^5) + 3KO = 2(KO,SO^2) + 3(KO,S^2O^2).$$
$$2(KO,S^3O^5) + 3KO = 4(KO,SO^2) + KO,S^2O^2.$$ (MM. Fordos et Gélis.)

La chaleur décompose les dithionates en sulfates et en sulfites. L'acide dithionique est déplacé de ses combinaisons par l'acide sulfurique. Lorsque ce dernier acide est étendu d'eau, on ne sent aucune odeur d'acide sulfureux, parce que la réaction consiste en un simple déplacement de l'acide dithionique; mais si l'acide sulfurique est concentré, et surtout si l'on chauffe le mélange, l'acide dithionique se décompose en acide sulfurique et en acide sulfureux, dont l'odeur pénétrante est facile à reconnaître. Dans cette réaction, il ne se dépose pas de soufre.

Cette propriété permet de distinguer les dithionates ou hyposulfates des sulfates, des sulfites et des hyposulfites; en effet, les sulfates ne répandent aucune odeur; les sulfites dégagent de l'acide sulfureux dans leur contact avec l'acide sulfurique faible, mais ne produisent pas d'acide

sulfurique; les hyposulfites donnent un dégagement d'acide sulfureux qui est toujours accompagné d'un dépôt de soufre.

Les hyposulfates n'absorbent pas l'oxygène de l'air; leurs dissolutions sont beaucoup plus stables que celles des autres composés de la série thionique : le chlore même ne les altère qu'à la température de l'ébullition.

Les trithionates ($MO,S^3O^5$), les tétrathionates ($MO,S^4O^5$) et les pentathionates ($MO,S^5O^5$), se caractérisent moins facilement que les sels précédents; pour les reconnaître d'une manière certaine, il faut les soumettre à l'analyse.

La proportion de chlore qu'ils absorbent pour se changer en acide sulfurique, et le poids du sulfate qu'ils laissent par la calcination permettent de les distinguer; on peut analyser ces sels avec des dissolutions titrées très étendues d'hypochlorites alcalins (MM. Fordos et Gélis). Les formules suivantes indiquent les quantités de chlore absorbées par 1 équivalent de chacun des sels de la série thionique, et la quantité d'acide sulfurique qu'ils produisent :

$$MO,S^3O^5 + 4Cl + 4HO = MO,SO^3 + 2SO^3 + 4HCl;$$
$$MO,S^4O^5 + 7Cl + 7HO = MO,SO^3 + 3SO^3 + 7HCl;$$
$$MO,S^5O^5 + 10Cl + 10HO = MO,SO^3 + 4SO^3 + 10HCl.$$

Après avoir converti en acide sulfurique le soufre contenu dans ces trois acides, on traite les dissolutions par un excès de chlorure de baryum, et le poids du sulfate de baryte ainsi obtenu fait connaître celui de soufre. Quant à l'oxygène, son poids se déduit de la quantité de chlore employée; les formules précédentes montrent que chaque équivalent de chlore absorbé représente 1 équivalent d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau; en retranchant l'oxygène ainsi produit de l'oxygène contenu dans le sulfate de baryte, on a l'oxygène que renfermait l'acide de la série thionique.

## SÉLÉNIATES.

**Propriétés générales.** — Les séléniates acides et les séléniates neutres sont solubles dans l'eau, excepté les séléniates de baryte, de strontiane, de chaux et de plomb, qui sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau et dans les acides, de même que les sulfates correspondants. Les séléniates solubles ou insolubles sont décomposés par l'acide chlorhydrique, à l'aide de l'ébullition; l'acide sélénique est ramené à l'état d'acide sélénieux et il se dégage du chlore :

$$KO,SeO^3 + HCl = KO,SeO^2 + HO + Cl.$$

L'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux ne décomposent pas l'acide sélénique libre ou combiné.

**Caractères distinctifs.** — En soumettant à l'action de la chaleur un séléniate mélangé de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient du sélénium, dont les vapeurs se condensent sous la forme d'une poussière rouge.

Les séléniates solubles donnent avec les sels de baryte un précipité que l'on distingue du sulfate de baryte en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute un peu de sulfate d'indigo. La liqueur est décolorée par le chlore qui se produit dans cette réaction.

Les séléniates chauffés sur un charbon avec de la soude, à la flamme intérieure du chalumeau, exhalent une odeur caractéristique de raifort.

**Préparation.** — Le séléniate de potasse s'obtient en calcinant avec du nitre, du sélénium, un séléniure ou un sélénite. Les séléniates insolubles se préparent au moyen de ce sel, par double décomposition. On peut produire les autres séléniates au moyen de l'acide sélénique obtenu en décomposant le séléniate de plomb par l'acide sulfhydrique.

## SÉLÉNITES.

**Propriétés générales.** — Les sélénites acides sont très solubles dans l'eau. Les sélénites neutres sont insolubles ou très peu solubles, excepté les sélénites alcalins. La plupart des sélénites insolubles dans l'eau sont solubles dans les acides ; ce qui permet de distinguer le sélénite de baryte du séléniate et du sulfate de la même base. Les sélénites alcalins neutres rougissent le tournesol.

L'acide chlorhydrique n'exerce aucune action sur les sélénites. Mais l'acide sulfhydrique les décompose en formant du sulfure de sélénium. L'acide sulfureux et les sulfites réduisent facilement l'acide sélénieux libre ou combiné, surtout en présence des acides ; le sélénium se précipite sous la forme d'une poudre rouge. Le zinc métallique opère la même réduction.

**Caractères distinctifs.** — Le chlorhydrate d'ammoniaque, chauffé avec un sélénite, donne du sélénium, comme avec un séléniate.

Les sélénites en dissolution dans l'eau ou dans les acides produisent avec l'acide sulfureux un précipité rouge cinabre de sélénium.

Au chalumeau, les sélénites se comportent comme les séléniates.

**Préparation.** — On obtient les sélénites alcalins au moyen de l'acide sélénieux qu'on prépare avec le sélénium et l'acide azotique. Les autres sélénites peuvent être produits par double décomposition.

## TELLURATES.

**Propriétés générales.** — Les tellurates alcalins sont solubles dans l'eau, mais ils sont très peu solubles dans une dissolution alcaline, de sorte que leur dissolution aqueuse est précipitée quand on y ajoute un

alcali. Les autres tellurates sont à peu près insolubles, et les tellurates alcalins eux-mêmes deviennent souvent insolubles lorsqu'on les calcine à une température voisine du rouge.

La chaleur rouge décompose les tellurates en tellurites et en oxygène. A cette température un grand nombre de tellurates sont décomposés par le charbon en présence d'un alcali et se transforment en tellurures alcalins dont la dissolution est d'un rouge vineux.

L'acide chlorhydrique dissout les tellurates sans les altérer, mais, à la température de l'ébullition, il forme avec eux du chlore et de l'acide tellureux.

**Caractères distinctifs.** — Quand on traite à chaud par l'acide sulfureux ou par un sulfite la dissolution d'un tellurate dans l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité noir de tellure réduit.

Les tellurates solubles donnent avec le chlorure de baryum un précipité de tellurate de baryte soluble dans les acides, ce qui le distingue du séléniate et du sulfate de baryte.

**Préparation.** — Le tellurate de potasse s'obtient en traitant par un courant de chlore le tellurite de potasse avec un excès de potasse. Au moyen de ce sel on prépare les autres tellurates par double décomposition.

## TELLURITES.

**Propriétés générales.** — Les tellurites alcalins sont solubles dans l'eau ; les autres tellurites y sont insolubles ou peu solubles, mais ils se dissolvent aisément dans l'acide chlorhydrique. Ces dissolutions ont une couleur jaune ; elles sont précipitées par l'eau qui en sépare de l'acide tellureux hydraté quand l'excès d'acide n'est pas assez considérable pour redissoudre ce précipité.

Les tellurites décomposés par le charbon sont transformés en tellurures, de même que les tellurates.

Ils sont aussi décomposés par l'acide sulfureux qui en sépare du tellure.

**Caractères distinctifs.** — Les tellurites donnent, avec l'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité brun de sulfure de tellure très soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Quand on soumet à l'ébullition les dissolutions des tellurites dans l'acide chlorhydrique, il ne se dégage pas de chlore, ce qui les distingue des tellurates.

**Préparation.** — Les tellurites s'obtiennent en unissant directement l'acide tellureux aux différentes bases.

## PHOSPHATES.

**Propriétés générales.** — Les phosphates peuvent être représentés par les formules suivantes :

$(MO)^3,PhO^5$ phosphates basiques ;
$(MO)^2,HO,PhO^5$ phosphates neutres ;
$MO,(HO)^2,PhO^5$ phosphates acides.

Les phosphates alcalins sont solubles dans l'eau, les autres phosphates ne s'y dissolvent qu'à la faveur d'un acide. Aussi les phosphates de potasse, de soude et d'ammoniaque, forment-ils avec les sels de baryte, de chaux et de plomb, des précipités qu'on distingue facilement des sulfates, parce qu'ils sont solubles dans les acides chlorhydrique et azotique. Quelques phosphates acides, notamment ceux de potasse et de soude, deviennent insolubles dans les acides quand ils ont subi l'action de la chaleur rouge.

Les phosphates sont précipités de leurs dissolutions dans les acides, quand on sature ces acides par un alcali. Mais il arrive souvent qu'un excès d'alcali redissout le précipité, surtout lorsque la base du phosphate est soluble dans les alcalis. Le phosphate de sesqui-oxyde de fer est complétement soluble dans l'ammoniaque, qui cependant ne dissout pas le sesqui-oxyde de fer.

Les phosphates terreux acides donnent du phosphore lorsqu'on les chauffe au rouge vif avec du charbon. Les phosphates neutres ou basiques, portés à une chaleur rouge avec un mélange de charbon et d'acide borique, donnent également du phosphore.

Les phosphates formés par des oxydes réductibles par la chaleur seule sont les seuls qui soient décomposés par la chaleur ; tous les autres résistent à l'action de la température la plus élevée.

**Caractères distinctifs.** — Les phosphates bien desséchés, chauffés dans un petit tube de verre avec du potassium, se transforment en un phosphure alcalin, qui possède la propriété caractéristique de produire avec l'eau du gaz hydrogène phosphoré, bien reconnaissable à son inflammabilité et à son odeur alliacée.

Les phosphates basiques $(MO)^3,PhO^5$ forment avec l'azotate d'argent un précipité d'un jaune serin : $(AgO)^3,PhO^5$, soluble dans l'ammoniaque, dans l'azotate d'ammoniaque et dans un excès d'acide azotique. La liqueur reste neutre après la précipitation.

Les phosphates neutres $(MO)^2,HO,PhO^5$ produisent aussi un précipité jaune avec l'azotate d'argent ; mais la liqueur qui surnage contient de l'acide azotique libre et rougit le tournesol. Toutefois elle ne renferme pas assez d'acide libre pour retenir en dissolution le phosphate d'argent.

Les phosphates alcalins neutres précipitent les sels de magnésie en présence de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque ; le phosphate ammoniaco-magnésien ainsi formé est complétement insoluble dans une liqueur qui contient des sels ammoniacaux en dissolution.

Les phosphates précipitent l'azotate de plomb, et forment un phosphate de plomb fusible au chalumeau en un bouton qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse cristalline.

Les phosphates des quatre dernières sections, qui sont insolubles, peuvent être convertis en phosphates alcalins par une ébullition avec du carbonate de potasse ou de soude; en neutralisant ensuite la liqueur avec un acide, on peut, au moyen de réactifs, reconnaître le phosphate alcalin.

La chaleur fait éprouver aux phosphates alcalins des modifications qui ont été examinées à l'article *Acide phosphorique*.

**Préparation.** — Les phosphates se préparent en faisant agir l'acide phosphorique sur les bases ou en précipitant les dissolutions métalliques par les phosphates solubles.

## PHOSPHITES.

**Propriétés générales.** — La composition des phosphites neutres peut être représentée par la formule $(MO)^2,HO,PhO^3$; ils se décomposent quand on cherche à leur enlever l'eau qu'ils contiennent. Les phosphites acides ont pour formule $MO,(HO)^2,PhO^3$. (M. Wurtz.)

Tous les phosphites, excepté ceux de potasse et de soude, sont insolubles ou très légèrement solubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

Projetés sur des charbons ardents, ils donnent une flamme jaunâtre.

L'acide azotique les convertit en phosphates en dégageant des vapeurs rutilantes.

Tous sont décomposés par la chaleur; ils laissent un résidu de phosphate en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène gazeux, ou à du phosphore et à de l'hydrogène. Le phosphite d'ammoniaque se transforme, par l'action de la chaleur, en acide phosphoreux hydraté.

**Caractères distinctifs.** — L'acide phosphoreux, libre ou combiné, n'est point altéré quand on le fait bouillir avec une dissolution de potasse.

Les phosphites réduisent avec facilité les sels d'or, d'argent et de mercure, surtout en présence des acides.

Les phosphites solubles forment un précipité dans l'eau de chaux et l'eau de baryte, et dans l'acétate de plomb.

**Préparation.** — Les phosphites s'obtiennent directement au moyen des bases et de l'acide phosphoreux.

## HYPOPHOSPHITES.

**Propriétés générales.** — Les hyposulfites sont tous solubles dans l'eau. Leur composition est représentée par $MO,(HO)^2,PhO$ ; ils ne perdent leur eau qu'en se décomposant. (M. Wurtz.)

Ils présentent beaucoup d'analogie avec les phosphites. Ils réduisent comme eux et même avec plus de facilité encore, les sels d'or, de mercure et d'argent ; ils dégagent de l'hydrogène phosphoré par la chaleur et communiquent à la flamme de l'alcool une teinte jaune.

Les hypophosphites sont attaqués rapidement par le chlore qui les transforme en phosphates sous l'influence de l'eau ; l'acide azotique les change en métaphosphates en produisant d'abondantes vapeurs rutilantes.

**Caractères distinctifs.** — Quand on fait bouillir avec de la potasse ou de la soude caustique de l'acide hypophosphoreux ou un hypophosphite, il se dégage de l'hydrogène pur, et il se forme un phosphate. Cette réaction permet de distinguer les hypophosphites des phosphites, avec lesquels ils ont plusieurs caractères communs.

**Préparation.** — L'hypophosphite de baryte s'obtient aisément en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de sulfure de baryum ; au moyen de ce sel et d'un sulfate on peut préparer un hypophosphite quelconque.

## ARSÉNIATES.

**Propriétés générales.** — Les arséniates présentent une grande analogie avec les phosphates ; ces deux classes de sels sont isomorphes (M. Mitscherlich) ; les phosphates et les arséniates correspondants paraissent contenir la même quantité d'eau de cristallisation. Il est plus facile de séparer l'arsenic des arséniates que le phosphore des phosphates.

L'acide arsénique s'unit avec les bases dans les mêmes rapports que l'acide phosphorique.

Les arséniates neutres sont insolubles, à l'exception des arséniates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque.

Les arséniates insolubles se dissolvent dans les acides chlorhydrique et azotique, ainsi que dans les dissolutions qui contiennent des sels ammoniacaux et surtout du chlorhydrate d'ammoniaque. Les arséniates solubles, ou ceux qui ont été dissous dans l'acide azotique, donnent avec les sels de plomb un précipité qui fond au chalumeau et se décompose ensuite par la chaleur en répandant une très forte odeur d'arsenic.

**Caractères distinctifs.** — Les arséniates alcalins forment avec l'azotate d'argent un précipité rouge-brique très soluble dans les acides ; aussi doit-on opérer sur des liqueurs neutres. Les arséniates traités par l'appareil de Marsh donnent des taches brillantes d'arsenic métallique.

Les arséniates solubles précipitent le sulfate de cuivre en bleu verdâtre.

Chauffés avec de l'acide borique et du charbon, dans un tube de verre, ils produisent un sublimé d'arsenic.

L'arséniate de plomb est de tous les arséniates celui qui exige le plus d'acide azotique pour se dissoudre. On profite de cette propriété pour constater la présence d'un arséniate dans un composé insoluble; on le traite par l'acide azotique, et l'on verse de l'acétate de plomb dans la liqueur : il se forme un précipité d'arséniate de plomb que l'on reconnaît facilement en le chauffant avec du charbon qui en dégage de l'arsenic, reconnaissable à son odeur alliacée. On distingue de cette manière l'arséniate de plomb du phosphate.

L'acide sulfhydrique précipite en jaune les dissolutions étendues des arséniates dans les acides. Cette précipitation se fait ordinairement avec lenteur. Le précipité est très soluble dans les alcalis et dans les sulfites alcalins.

**Préparation.** — Les arséniates s'obtiennent par double décomposition, au moyen des arséniates alcalins qu'on prépare en saturant l'acide arsénique par les alcalis.

## ARSÉNITES.

**Propriétés générales.** — Les arsénites alcalins sont solubles dans l'eau, les autres arsénites sont peu solubles ou insolubles.

La plupart des arsénites métalliques sont transformés en arséniates par l'action de la chaleur seule et dégagent de l'arsenic.

Les arsénites dont les bases sont faciles à réduire sont ramenés à l'état d'arséniures quand on les calcine avec du charbon : tel est l'arsénite de cuivre. Les autres, l'arsénite de chaux, par exemple, donnent des oxydes et de l'arsenic qui se volatilise.

**Caractères distinctifs.** — On constate la présence de l'arsenic dans les arsénites en les chauffant avec du charbon, ou en les décomposant par un acide dans l'appareil de Marsh.

Leur dissolution concentrée donne par l'action des acides un dépôt cristallin d'acide arsénieux.

On distingue les arsénites des arséniates au moyen de l'azotate d'argent qui les précipite en jaune clair, et du sulfate de cuivre qui les précipite en vert : pour former ces deux précipités, on doit opérer dans des liqueurs qui ne contiennent pas d'acide libre, attendu que les arsénites de cuivre et d'argent sont solubles dans les acides. Ils sont solubles aussi dans les alcalis et surtout dans l'ammoniaque.

Les arsénites traités par un excès d'acide chlorhydrique forment presque instantanément avec l'acide sulfhydrique un précipité d'un beau jaune ($AsS^3$) soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins.

## CARBONATES.

**Propriétés générales.** — Dans les carbonates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 2 à 1. Leur formule générale est $MO,CO^2$. Il existe des carbonates acides et des carbonates basiques. Tous les carbonates solubles ont une réaction alcaline aux réactifs colorés, mais cette réaction est beaucoup plus marquée dans les carbonates neutres ou basiques que dans les carbonates acides.

Les bicarbonates se distinguent facilement des carbonates neutres ; ces derniers sels, en effet, précipitent les sels de magnésie, tandis que les bicarbonates n'y forment pas de précipité.

Tous les carbonates sont insolubles dans l'eau, à l'exception des carbonates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque. Quelques uns, comme les carbonates de chaux et de baryte, peuvent se dissoudre dans l'eau à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

Les bicarbonates alcalins sont moins solubles dans l'eau que les carbonates neutres.

La chaleur décompose tous les carbonates, à l'exception des carbonates de potasse, de soude et de lithine.

Tous les carbonates, sans en excepter les carbonates alcalins, sont décomposés par la vapeur d'eau, à une température suffisamment élevée. Lorsque les carbonates sont décomposables par la chaleur, l'action de la vapeur d'eau accélère leur décomposition.

Le charbon agit sur les carbonates, et les décompose tous, même les carbonates de potasse, de soude et de lithine; l'oxygène se dégage à l'état d'oxyde de carbone, et la base du sel est en général réduite, à moins que l'on n'opère sur les carbonates alcalino-terreux et terreux.

Le phosphore décompose les carbonates alcalins à une température très élevée ; il se forme des phosphates et le carbone est mis à nu. Le potassium décompose aussi les carbonates en donnant un dépôt de charbon.

**Caractères distinctifs.** — L'action des acides sur les carbonates caractérise nettement cette classe de sels. Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur un carbonate en dissolution ou en suspension dans l'eau, une effervescence plus ou moins vive se manifeste dans la liqueur, et il se dégage un gaz incolore, inodore, qui a la propriété de former dans l'eau de chaux un précipité blanc, qu'un excès d'acide carbonique redissout. Aussi, pour caractériser l'acide carbonique, doit-on toujours prendre la précaution de recevoir le gaz dans un excès d'eau de chaux.

L'effervescence n'est pas apparente lorsque le carbonate est dissous

dans une quantité d'eau assez considérable pour que l'acide carbonique reste en dissolution. Le dégagement d'acide carbonique ne se constate pas non plus, lorsqu'on ajoute dans une dissolution d'un carbonate alcalin assez peu d'acide pour saturer seulement la moitié de la base; il se produit alors un bicarbonate.

Certains carbonates naturels, comme les carbonates de baryte, le fer spathique, la dolomie, sont quelquefois difficilement attaqués par les acides.

**Préparation.** — Les carbonates se préparent le plus souvent par double décomposition au moyen des carbonates alcalins. Les bicarbonates s'obtiennent en faisant agir l'acide carbonique sur les carbonates neutres.

## BORATES.

**Propriétés générales.** — L'acide borique s'unit en un très grand nombre de proportions avec les bases; on considère en général comme neutres les borates dans lesquels l'oxygène de la base est à l'oxygène de l'acide comme 1 : 3.

Les borates alcalins sont solubles dans l'eau; leur dissolution présente toujours une réaction alcaline; les autres borates sont insolubles ou à peine solubles dans l'eau. Les borates de chaux et de baryte sont très peu solubles dans l'eau pure, mais ils se dissolvent plus facilement dans l'eau qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque ou du chlorure de calcium ou de baryum.

L'hydrogène, le carbone, le soufre et le phosphore sont sans action sur l'acide borique libre ou combiné avec les bases énergiques; mais ils peuvent décomposer un grand nombre de borates des dernières sections, en agissant sur les oxydesqu'ils contiennent, et les réduisant à l'état métallique.

Les borates résistent en général à de hautes températures, et donnent en fondant une masse vitreuse transparente, dont la couleur, souvent caractéristique, varie avec la nature de la base. Cependant, comme l'acide borique est volatil au rouge blanc, les borates peuvent perdre leur acide lorsqu'on les expose pendant longtemps à une température très élevée.

**Caractères distinctifs.** — Les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, décomposent les borates en présence de l'eau, et en éliminent l'acide borique; ce dernier acide communique à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme verte.

Les borates mêlés avec du spath fluor, et chauffés avec plusieurs fois leurs poids d'acide sulfurique monohydraté, laissent dégager du fluorure de bore, reconnaissable facilement aux épaisses fumées blanches qu'il répand à l'air, et à la propriété qu'il possède de carboniser le papier.

**Préparation.** — Les borates s'obtiennent par double décomposition

au moyen des borates alcalins, ou par voie sèche en fondant l'acide borique avec les oxydes métalliques.

## SILICATES.

**Propriétés générales.** — L'acide silicique se combine avec les bases en un très grand nombre de proportions, surtout par la voie sèche. On considère, en général, comme des silicates neutres, ceux dans lesquels l'oxygène de l'acide silicique est triple de l'oxygène de la base.

Les silicates alcalins avec excès de base sont les seuls silicates solubles dans l'eau.

Tous les silicates insolubles sont attaqués et décomposés complétement lorsqu'on les fond avec 3 ou 4 fois leur poids de potasse ou de soude caustique dans un creuset d'argent. Le résidu, traité par un acide, évaporé à siccité et chauffé à 150 ou 200°, laisse de la silice insoluble, facile à reconnaître.

Un certain nombre de silicates naturels sont décomposés par l'acide chlorhydrique, soit immédiatement à froid, soit par une digestion prolongée à chaud. L'acide sulfurique concentré attaque presque tous les silicates au bout d'un temps suffisamment long.

L'acide silicique étant fixe, les silicates dont les bases sont irréductibles par la chaleur supportent une température très élevée sans se décomposer ; en général, la chaleur les fait entrer en fusion : on a remarqué que les silicates contenant plusieurs bases sont toujours plus fusibles que les silicates simples. Le point de fusion d'un silicate multiple est toujours inférieur à la moyenne des points de fusion des silicates simples qui le composent ; souvent même il est inférieur au point de fusion du silicate le plus fusible.

Les silicates simples de chaux et d'alumine sont à peu près infusibles au feu de forge ; les silicates de manganèse, de fer, de plomb, etc., sont au contraire assez fusibles.

**Caractères distinctifs.** — Les silicates chauffés dans un vase de plomb ou mieux de platine, avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de spath fluor pur, dégagent du fluorure de silicium qui se décompose par l'eau en donnant un dépôt de silice gélatineuse.

Un silicate traité au chalumeau par le carbonate de soude fond en un globule limpide ; avec le sel de phosphore il forme aussi un globule limpide dans lequel on voit nager des flocons opaques d'acide silicique.

**Préparation.** — On obtient généralement les silicates par voie sèche, en soumettant à une température élevée des mélanges de silice et d'oxydes métalliques.

---

# POTASSIUM.

ÉQUIVALENT : K = 488,93.

---

### Historique.

Le potassium a été isolé, en 1807, par Humphry Davy. Cette découverte, l'une des plus importantes que l'on trouve dans l'histoire de la chimie, a fait connaître la véritable nature des alcalis et des terres.

Les propriétés du potassium furent ensuite étudiées avec le plus grand soin par Gay-Lussac et M. Thenard, qui firent connaître les premiers un procédé pratique pour préparer ce métal.

### Propriétés.

Le potassium est solide à la température ordinaire, et possède l'éclat métallique; fondu dans l'huile de naphte, il est d'un blanc d'argent, mais lorsqu'on l'expose à l'air, il se ternit rapidement et devient d'un gris bleuâtre. Il est plus mou que la cire, et peut se pétrir entre les doigts; on ne doit le manier que sous l'huile de naphte, parce qu'à l'air le potassium pourrait s'enflammer par le frottement ou la compression, même à la température ordinaire. La densité du potassium est 0,865 à 15°; elle est donc plus faible que celle de l'eau et un peu plus forte que celle de l'huile de naphte.

Le potassium est, après le mercure, le plus fusible de tous les métaux : il entre en fusion à 58°; il est volatil à une température inférieure au rouge. On peut le volatiliser dans un tube de verre à la flamme d'une lampe à alcool; on reconnaît alors que sa vapeur est verte. Cette expérience doit être faite dans une atmosphère d'azote, afin d'éviter l'oxydation du métal.

Le potassium jouit d'une grande affinité pour l'oxygène. Il s'oxyde au contact de l'air; lorsqu'on élève sa température, qu'on le touche, par exemple, avec une tige de fer rouge, il brûle avec rapidité et se transforme en protoxyde de potassium (potasse). Mais lorsque l'oxydation du potassium se fait lentement et à froid, il se produit du sous-oxyde de potassium. En présence d'un excès d'oxygène, et à l'aide de la chaleur, le potassium se transforme au contraire en peroxyde de potassium.

Le potassium se conserve sans altération dans l'oxygène ou l'air atmosphérique parfaitement secs.

Il décompose l'eau à la température ordinaire et s'empare de son oxygène : ainsi, lorsqu'on jette un globule de potassium dans un vase rempli

d'eau, on le voit tourner sur lui-même avec rapidité, et devenir incandescent ; il se combine alors avec l'oxygène de l'eau, pour former de la potasse qui reste en dissolution, tandis que l'hydrogène de l'eau devient libre. Cette expérience doit être faite dans un vase un peu profond, afin de mettre l'opérateur à l'abri des projections de potassium incandescent.

La réaction du potassium sur l'eau produisant une température très élevée, l'hydrogène s'enflamme au contact de l'air et reproduit de l'eau.

Pour constater la production de l'hydrogène dans l'expérience précédente, on introduit une petite quantité d'eau dans un tube rempli de mercure et l'on y fait passer un globule de potassium. Dès que ce métal est en contact avec l'eau, la réaction se détermine ; l'hydrogène en se dégageant déprime la colonne de mercure contenue dans le tube, et en quelques instants le tube se trouve rempli d'hydrogène.

Le potassium a aussi une grande affinité pour le chlore, il s'enflamme lorsqu'on l'introduit dans un flacon rempli de ce gaz.

L'affinité du potassium pour l'oxygène et pour le chlore est souvent utilisée pour enlever l'oxygène ou le chlore à un grand nombre de combinaisons ; elle a permis d'isoler plusieurs corps simples, tels que le silicium, le bore, l'aluminium, le magnésium, etc. Le potassium décompose la plupart des oxydes et des sels métalliques à une température peu élevée, et souvent avec dégagement de chaleur et de lumière.

Le potassium se combine directement avec la plupart des métalloïdes, le soufre, le phosphore, l'arsenic, etc.

Le potassium, maintenu en fusion en présence de l'hydrogène, absorbe ce gaz et forme une combinaison qui renferme environ 1 équivalent d'hydrogène et 4 équivalents de potassium ; ce composé se détruit à une température très peu supérieure à celle qui détermine sa formation. L'*hydrure de potassium* est d'un gris terne, sans éclat métallique ; il brûle vivement dans l'oxygène ou dans l'air à une température peu élevée ; il décompose l'eau à froid, comme le potassium. Le mercure détruit cette combinaison, même à la température ordinaire, en dégageant de l'hydrogène et en formant un amalgame de potassium.

L'azote, le bore, le carbone, paraissent être sans action sur le potassium.

Le protoxyde et le deutoxyde d'azote sont décomposés par le potassium à l'aide de la chaleur ; il se produit d'abord du peroxyde de potassium qui se transforme ensuite en azotite de potasse : $AzO^2 + KO^3 = KO,AzO^3 + O$ ; nous verrons plus loin que cette dernière réaction ne s'opère qu'en présence du deutoxyde d'azote ; mais dans le premier cas le potassium fait d'abord passer le protoxyde d'azote à l'état de deutoxyde : $K + 5AzO = KO^3 + AzO^2 + 4Az$.

Le potassium s'enflamme au contact de l'acide hypo-azotique en vapeur.

Le potassium décompose l'oxyde de carbone à la température rouge; il se forme du rhodizonate de potasse, un dépôt de charbon et un corps noir dont la nature est mal connue.

Les acides phosphorique, borique, silicique, carbonique, etc., sont décomposés par le potassium à une température élevée. Il en est de même du fluorure, du chlorure de silicium, du fluorure de bore, etc. Plusieurs oxacides formés par les métalloïdes, l'acide sulfureux, par exemple, sont décomposés, même à froid, par le potassium; mais la réaction est beaucoup plus vive à une température élevée. Les hydracides sont facilement décomposés par le potassium.

Le gaz ammoniac est absorbé par le potassium en fusion; une certaine quantité d'hydrogène est mise en liberté : cette quantité correspond à 1 équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de potassium; il se forme, en outre, un corps particulier, fusible, d'un vert-olive foncé, qui se décompose au contact de l'eau en potasse et en ammoniaque. A la chaleur rouge, cette matière se décompose, mais elle ne dégage que les 3/5$^{es}$ du gaz ammoniac primitivement absorbé par le potassium, et laisse un résidu noirâtre qui paraît être de l'azoture de potassium. Elle brûle avec vivacité quand on la chauffe au contact de l'air ou de l'oxygène. Sa composition correspond à la formule $AzH^2K$.

Le potassium décompose à l'aide de la chaleur les fluorures d'argent et de plomb; mais il est sans action sur les fluorures de sodium et de calcium. (Gay-Lussac et M. Thenard.)

**Préparation.**

Davy isola le potassium en soumettant l'hydrate de potasse à l'action d'une forte pile. Il pratiqua, dans un morceau de potasse hydratée, une cavité qu'il remplit de mercure; il plaça le fragment de potasse sur une plaque métallique qu'il fit communiquer avec le pôle positif d'une pile de 150 couples, tandis que le pôle négatif plongeait dans le mercure.

La potasse hydratée fut décomposée sous l'influence du courant électrique; l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'eau se rendirent au pôle positif, tandis que le potassium et l'hydrogène se portèrent au pôle négatif.

Le potassium, rencontrant du mercure au pôle négatif, forma un amalgame avec ce dernier métal; en soumettant cet amalgame à la distillation dans une petite cornue de verre, le mercure se volatilisa et le potassium resta dans la cornue à l'état de pureté.

Cette expérience ne donne jamais que de petites quantités de potassium : aussi prépare-t-on toujours ce métal en réduisant l'hydrate de potasse par le fer, ou en décomposant le carbonate de potasse au moyen du charbon.

Nous décrirons d'abord le mode de préparation du potassium au moyen de l'hydrate de potasse et du fer, que l'on doit à Gay-Lussac et à M. Thenard (pl. XX, fig. 1).

On prend un canon de fusil CAB, dont l'intérieur a été bien décapé avec du sable et de l'eau acidulée, et qui est recourbé comme le représente la figure ; on le recouvre dans la partie CA d'une couche de 1 à 2 centimètres d'un lut formé de 1 partie de terre à potier et de 5 parties de sable fin.

On le remplit de C en A de tournure de fer bien décapée ; on le place dans un fourneau à réverbère, qui contient ordinairement deux tubes semblables, et l'on met dans la partie AB des fragments d'hydrate de potasse (120 gr. environ). A l'extrémité B est adapté un tube de verre D qui plonge dans le mercure, et l'on fait communiquer l'extrémité C avec un récipient de cuivre G formé de deux pièces qui entrent à frottement l'une dans l'autre. Ce récipient porte à son extrémité un tube de verre F, destiné à laisser dégager les gaz. Comme l'opération exige une température très élevée, on fait arriver la buse d'un bon soufflet dans le cendrier du fourneau.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, et qu'on a bien luté toutes les jointures du fourneau, on chauffe la partie CA du canon de fusil, en mettant d'abord de A en B un linge mouillé afin d'éviter la fusion de la potasse. Quand le canon de fusil est porté à la plus haute température possible, on enlève le linge mouillé et l'on place quelques charbons sur la grille H. L'hydrate de potasse entre en fusion, s'écoule dans la partie CA, y rencontre de la tournure de fer portée au rouge, et se décompose. Il se dégage de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau de l'hydrate de potasse ; le fer absorbe l'oxygène de l'eau et de la potasse, tandis que le potassium mis à nu se volatilise et se condense dans le récipient. On doit avoir soin de chauffer le tube AB par parties, en allant de A vers B, de manière que la potasse arrive peu à peu sur la tournure de fer.

Le potassium doit être retiré du récipient au moyen d'une tige de fer, et placé dans un carbure d'hydrogène liquide qui le préserve de l'oxydation. On emploie ordinairement comme liquide préservateur de l'huile de pétrole rectifiée.

Pendant l'opération, les gaz doivent se dégager par le tube F. S'il se faisait une obstruction dans l'appareil, les gaz s'échapperaient par le tube D qui sert de tube de sûreté.

100 grammes d'hydrate de potasse produisent environ 25 grammes de potassium parfaitement pur. L'opération doit durer au plus une heure, à partir du moment où l'on fait fondre la potasse.

La partie CA renferme toujours de la potasse non décomposée et qui paraît être combinée avec de l'oxyde de fer ; une grande partie du fer

est restée à l'état métallique. La quantité de potasse non décomposée peut s'élever à plus de la moitié du poids de la potasse employée dans l'opération.

Nous décrirons maintenant un autre procédé, qui est dû à M. Brunner, et qui fournit une plus grande quantité de potassium.

Le procédé de M. Brunner consiste à décomposer dans un vase de fer le carbonate de potasse par le charbon, qui réduit complétement la potasse à une température très élevée, et transforme l'acide carbonique du carbonate en oxyde de carbone. Le potassium distille et se condense dans un récipient refroidi contenant de l'huile de naphte.

L'appareil est disposé de la manière suivante (pl. XX, fig. 8). On introduit dans une bouteille de fer forgé A, qu'on choisit parmi celles qui servent à transporter le mercure, 800 à 900 grammes d'un mélange de 1 partie de charbon et de 4 parties de carbonate de potasse provenant de la calcination du tartre brut. Le mélange ainsi préparé doit être léger et poreux; on le réduit en morceaux de la grosseur d'une noisette. On visse au col de la cornue un canon de fusil B de 30 centimètres de longueur, qui communique avec un récipient de cuivre C, rempli d'huile de naphte et disposé de telle manière que l'on puisse, avec une tige D, qu'on introduit par la tubulure E, déboucher le canon du fusil et l'empêcher de s'obstruer. La partie supérieure du récipient porte un tube qui permet aux gaz de se dégager.

La cornue est recouverte d'un lut réfractaire (1); elle est placée, sur deux barres de fer horizontales, dans un fourneau à vent construit en briques très réfractaires et muni d'une cheminée dont le tirage est énergique; on le charge par la partie supérieure, en F, d'abord avec du charbon de bois, puis avec un mélange de charbon et de coke.

On commence par chauffer fortement la cornue et l'on n'adapte le récipient que lorsque les vapeurs de potassium commencent à se dégager. Il est bon d'enflammer l'huile de naphte contenue dans le récipient pour absorber l'oxygène de l'air qu'il renferme et éviter l'oxydation du potassium.

Le potassium ainsi obtenu n'est pas pur, il contient toujours du charbon. Pour le purifier, on commence par le filtrer dans un linge sous l'huile de naphte chauffée; puis on le distille dans un vase de fer ou dans une cornue de verre réfractaire recouverte d'un lut argileux; les vapeurs sont condensées dans l'huile de naphte.

Une opération dure environ 3 heures et donne au plus 250 grammes

(1) Au lieu d'employer un lut argileux, il est préférable, lorsque la cornue est déjà portée au rouge sombre, de la saupoudrer de borax pulvérisé; il se forme ainsi un enduit vitreux qui s'étale uniformément sur la cornue et la préserve de l'oxydation. (MM. Donny et Mareska.)

de potassium. Cette méthode est d'une exécution plus facile que la précédente, mais elle donne un métal moins pur. Comme les 900 grammes du mélange de charbon et de carbonate de potasse renferment environ 367 grammes de potassium, on voit qu'on perd plus de 100 grammes de potassium par suite de l'action de ce métal sur l'oxyde de carbone.

---

## COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le potassium se combine avec l'oxygène en trois proportions, et forme trois oxydes qui ont pour formules : — $K^2O$ — $KO$ — $KO^3$.

Le sous-oxyde et le peroxyde de potassium sont sans intérêt; il n'en est pas de même du protoxyde, que l'on nomme *potasse*, et qui est une des bases les plus importantes.

### SOUS-OXYDE DE POTASSIUM. $K^2O$.

Ce sous-oxyde s'obtient en exposant à l'air humide, dans un flacon fermé par un bouchon de liége, des plaques de potassium présentant une grande surface. On peut encore le préparer en chauffant à la température de 300° un mélange de potassium et de potasse.

Lorsqu'on met cet oxyde en contact avec l'eau, il la décompose sans inflammation, et dégage deux fois moins d'hydrogène que le potassium pur :

$$K^2 + 2HO = 2KO + H^2;$$
$$K^2O + HO = 2KO + H.$$

Le sous-oxyde de potassium est un corps solide, très cassant, d'un gris bleuâtre, qui décompose l'eau à la température ordinaire et qui s'enflamme à la température de 25 à 30°, au contact de l'air et surtout dans l'oxygène, et se transforme en un mélange de potasse et de peroxyde de potassium.

### PEROXYDE DE POTASSIUM. $KO^3$.

On prépare cet oxyde :

1° En chauffant du potassium dans un excès d'oxygène. Le métal doit être placé dans une petite capsule d'argent ; le verre et le platine seraient fortement attaqués. On peut aussi faire brûler dans l'oxygène du sous-oxyde de potassium; dans ce cas il n'y a pas d'inconvénient à se servir d'une petite capsule de platine, parce que l'élévation de température n'étant pas considérable, ce métal ne s'oxyde pas. (Gay-Lussac et M. Thenard.)

2° En maintenant de l'hydrate de potasse en fusion au contact de l'air dans un creuset d'argent.

Le peroxyde de potassium est un corps solide, d'une couleur jaune

quand il est pur; mêlé avec un peu d'oxyde de platine, il prend une teinte brune. Il est fusible au rouge et cristallise en lamelles par le refroidissement.

Il est décomposé par l'eau qui le transforme en hydrate de potasse en dégageant de l'oxygène :

$$KO^3 + HO = KO,HO + O^2.$$

Le peroxyde de potassium peut être considéré comme un oxydant énergique; il détone lorsqu'on le chauffe avec des matières organiques.

Il est réduit à une température peu élevée par l'hydrogène, et devient même incandescent. Le phosphore, le soufre, le charbon, décomposent le peroxyde de potassium, à une température plus ou moins élevée, en formant du phosphate, du sulfate ou du carbonate de potasse. Le peroxyde de potassium oxyde les acides sulfureux et phosphoreux et les transforme en acides sulfurique et phosphorique. Les métaux oxydables, et surtout l'étain, le fer, le zinc, l'antimoine, le cuivre, décomposent le peroxyde de potassium à la chaleur rouge. Le potassium le ramène à l'état de potasse, dans les mêmes circonstances.

Le peroxyde de potassium peut décomposer l'ammoniaque, et faire passer son hydrogène à l'état d'eau. Il forme de l'azotite de potasse quand on le chauffe en présence du bi-oxyde d'azote; le protoxyde d'azote est sans action sur lui.

---

### PROTOXYDE DE POTASSIUM. — POTASSE. KO.

| | | |
|---|---|---|
| K | 488,93 | 83,02 |
| O | 100,00 | 16,98 |
| | 588,93 | 100,00 |

La potasse ou protoxyde de potassium existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

La *potasse anhydre* s'obtient:

1° En combinant directement 1 équivalent de potassium, 488,93 avec 100 d'oxygène.

2° En faisant chauffer 1 équivalent d'hydrate de potasse avec 1 équivalent de potassium ; il se produit alors 2 équivalents de potasse anhydre, et il se dégage de l'hydrogène :

$$KO,HO + K = 2KO + H.$$

3° En chauffant fortement l'azotate de potasse, qui se transforme d'abord en peroxyde de potassium, et ensuite en oxygène et en potasse anhydre.

L'oxyde de potassium anhydre a une grande affinité pour l'eau ; il

absorbe l'humidité de l'air en dégageant beaucoup de chaleur : il forme ainsi de l'hydrate de potasse dont nous allons examiner les principales propriétés.

---

### HYDRATE DE POTASSE. KO,HO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO | 588,93 | | 83,96 |
| HO | 112,50 | | 16,04 |
| | 701,43 | | 100,00 |

La potasse hydratée, appelée ordinairement *potasse*, est blanche, caustique, très alcaline, onctueuse au toucher ; elle attaque rapidement la peau : dans son contact avec les substances organiques, elle développe une odeur particulière qui est celle de la lessive.

La potasse agit sur le plus grand nombre des corps organiques, et les détruit promptement. Elle décompose ou dissout un grand nombre de substances animales, telles que les poils, la soie, etc. ; elle saponifie les corps gras.

La potasse entre en fusion au-dessous du rouge, et se volatilise ensuite sous forme de vapeurs blanches.

L'hydrate de potasse jouit d'une grande affinité pour l'eau ; exposé à l'air, il en attire l'humidité, et tombe en déliquescence. Il se combine avec l'eau et produit au contact de ce liquide un dégagement de chaleur qui peut dépasser 100° ; il se forme ainsi un nouvel hydrate qui a pour formule KO,5HO, et qui peut cristalliser en rhomboèdres aigus, dont les arêtes sont ordinairement remplacées par des faces. Ces cristaux, placés dans le vide, perdent de l'eau et deviennent $(KO)^2$,3HO. (M. Walter.)

L'hydrate de potasse cristallisé ne développe pas de chaleur, en se dissolvant dans l'eau ; il produit au contraire du froid, surtout lorsqu'on le mélange avec de la neige.

Les hydrates précédents sont ramenés par la chaleur rouge à l'état de KO,HO.

On trouve souvent dans le commerce de la potasse solide qui contient jusqu'à 50 pour 100 de son poids d'eau : pour déterminer l'excès d'eau que contient cet hydrate, il suffit de le fondre au rouge sombre dans un creuset d'argent ; il se dégage de l'eau, et la perte de poids indique approximativement la quantité d'eau contenue dans la potasse en plus du dernier équivalent.

On constate la présence du dernier équivalent d'eau que la chaleur ne peut dégager, en chauffant la potasse avec des acides anhydres, tels que les acides borique, silicique, carbonique, qui forment des sels de potasse anhydres et éliminent l'équivalent d'eau.

La potasse dissout l'alumine et la silice, attaque le verre et la porcelaine : aussi ne faut-il jamais concentrer la potasse dans des vases de verre ou de porcelaine; cette opération doit être faite dans des capsules d'argent.

L'oxygène est absorbé par la potasse en fusion, et produit du peroxyde de potassium, qui reste toujours mêlé à un excès de potasse.

L'hydrogène et l'azote sont sans action sur la potasse.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur des fragments de potasse légèrement chauffés, le chlore se substitue à l'oxygène pour former du chlorure de potassium, et il se dégage de l'oxygène et de l'eau. L'action du chlore sur la potasse en dissolution dans l'eau sera décrite en parlant du chlorate et de l'hypochlorite de potasse.

Le soufre agit sur l'hydrate de potasse pour produire du sulfure de potassium ; l'oxygène de la potasse se combine avec une portion du soufre, et forme, selon la température, de l'acide sulfurique ou de l'acide hyposulfureux ; en opérant à une température qui ne dépasse pas 200°, on obtient un mélange d'hyposulfite de potasse et de pentasulfure de potassium : $3KO + 12S = KO,S^2O^2 + 2KS^5$ ; si la réaction se fait au rouge, il se forme du sulfate de potasse et encore du pentasulfure de potassium : $4KO + 16S = KO,SO^3 + 3KS^5$.

Le phosphore, en agissant sur la potasse, forme de l'hypophosphite de potasse et un phosphure de potassium qui est décomposé par l'eau, et donne du gaz phosphoré spontanément inflammable.

Le charbon décompose l'hydrate de potasse sous l'influence de la chaleur ; il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du potassium.

Un assez grand nombre de métaux peuvent aussi décomposer la potasse, absorber son oxygène et éliminer le potassium. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé de préparation du potassium avec la potasse et le fer.

La table suivante indique, d'après la densité d'une dissolution de potasse, la quantité d'alcali qu'elle contient :

| DENSITÉ de la dissolution. | QUANTITÉ de potasse correspondante. | DENSITÉ de la dissolution. | QUANTITÉ de potasse correspondante. | DENSITÉ de la dissolution. | QUANTITÉ de potasse correspondante. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,68 | 0,512 | 1,48 | 0,344 | 1,23 | 0,195 |
| 1,60 | 0,467 | 1,39 | 0,324 | 1,19 | 0,162 |
| 1,52 | 0,429 | 1,36 | 0,294 | 1,15 | 0,130 |
| 1,47 | 0,396 | 1,33 | 0,263 | 1,11 | 0,098 |
| 1,44 | 0,368 | 1,28 | 0,234 | 1,06 | 0,047 |

(DALTON.)

**Préparation.**

On retire la potasse du carbonate de potasse ; ce sel peut être obtenu par différentes méthodes.

Les cendres des végétaux contiennent différents sels de potasse, et principalement du carbonate de potasse. En traitant les cendres par l'eau, on enlève en grande partie la potasse combinée avec les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique et silicique ; et le résidu insoluble des cendres se compose principalement de silice, de phosphate et de carbonate de chaux.

Les liqueurs évaporées à sec donnent un résidu qui porte le nom de *potasse calcinée* ou de *salin.*

La composition de la partie soluble des cendres varie beaucoup avec les essences de bois ; c'est ce qu'indiquent les analyses suivantes :

| | CHÊNE. | TILLEUL. | BOULEAU. | SAPIN. | PIN. |
|---|---|---|---|---|---|
| Potasse avec plus ou moins de soude . . | 64,1 | 60,24 | 79,5 | 65,4 | 47,00 |
| Acide carbonique. . . | 24,0 | 27,42 | 17,0 | 30,2 | 20,75 |
| Acide sulfurique. . . | 8,1 | 7,53 | 2,3 | 3,1 | 12,00 |
| Acide chlorhydrique. | 0,1 | 1,80 | 0,2 | 0,3 | 6,60 |
| Acide silicique. . . . | 0,2 | 1,61 | 1,0 | 1,0 | 1,33 |

(M. Berthier.)

Les plantes herbacées donnent beaucoup plus de cendres, et, par suite, plus de potasse que les plantes ligneuses.

Pour retirer le carbonate de potasse du salin, on fait dissoudre la masse dans l'eau bouillante, et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise ; les sels étrangers se déposent en premier lieu, tandis que le carbonate de potasse reste dans les eaux mères.

On prépare encore le carbonate de potasse en brûlant un mélange de deux parties de crème de tartre et une partie d'azotate de potasse pur dans une capsule de fer ; ou bien en calcinant le bicarbonate de potasse, qu'on peut facilement purifier par cristallisation. (Voy. *Carbonate de potasse.*)

Le carbonate de potasse étant obtenu par l'une des méthodes précédentes, on en retire la potasse en le soumettant à l'action de l'hydrate de chaux, qui, d'après les règles établies par Berthollet, décompose le carbonate de potasse, parce que le carbonate de chaux est insoluble. Il se forme donc du carbonate de chaux et il reste de la potasse libre. Pour décomposer le carbonate de potasse par la chaux, on fait dissoudre ordinairement 1 partie de carbonate de potasse dans 10 ou 12 parties d'eau, on porte la liqueur à l'ébullition dans un vase de fer, et l'on y

ajoute une bouillie liquide d'hydrate de chaux ; le carbonate de potasse exige pour sa décomposition à peu près son propre poids de chaux.

On doit ajouter la chaux avec assez de lenteur pour ne pas arrêter l'ébullition, qui facilite la formation du dépôt de carbonate de chaux.

Pour s'assurer que le carbonate de potasse a été complétement décomposé, on prend avec une pipette une certaine quantité de liqueur qu'on laisse reposer; on ajoute de l'acide azotique à la liqueur décantée : elle ne doit plus faire effervescence lorsque tout le carbonate de potasse a été décomposé, et surtout elle ne doit plus précipiter l'eau de chaux.

La quantité d'eau à employer dans la préparation de la potasse doit être déterminée avec soin. Les meilleures proportions sont 7 parties d'eau pour 1 partie de carbonate de potasse (M. Liebig). Si l'on n'employait que 4 parties d'eau, la chaux n'enlèverait pas une trace d'acide carbonique au carbonate de potasse ; dans les liqueurs concentrées, c'est la potasse au contraire qui décompose le carbonate de chaux.

Dès que la décomposition du carbonate est opérée, on laisse refroidir la liqueur à l'abri de l'air, on la décante quand elle est claire et on l'évapore dans une capsule de fonte ou mieux d'argent. Lorsque l'hydrate de potasse est en fusion, on le coule sur des plaques de fonte ou dans des moules cylindriques formés de deux parties pouvant se séparer l'une de l'autre, ce qui permet de retirer la potasse devenue solide.

Si le carbonate de potasse employé dans cette préparation est pur, la potasse que l'on en retire est également pure ; du moins elle ne peut contenir qu'une très petite quantité de carbonate de potasse produite pendant l'évaporation, aux dépens de l'acide carbonique de l'air.

Mais si l'on a employé du carbonate de potasse du commerce, la potasse contient toujours des chlorures, des sulfates, des carbonates ; ces différents sels se trouvent dans la potasse caustique du commerce, que l'on nomme *potasse à la chaux*.

Pour la purifier, on a recours à l'alcool, qui ne dissout que la potasse hydratée et précipite les sels étrangers.

On prépare la potasse pure en évaporant la dissolution de potasse à la chaux jusqu'à consistance de miel; on y ajoute une quantité d'alcool à 33° qui représente environ le tiers du poids primitif de la potasse ; on remue le mélange, on le fait bouillir pendant quelques minutes et on l'introduit dans un flacon bouché à l'émeri.

La liqueur, abandonnée au repos, se divise en trois couches : la couche inférieure est formée de sulfates de potasse et de chaux anhydres ; au-dessus se trouve une dissolution de sulfate, de carbonate et de chlorure potassiques ; la couche supérieure est une dissolution alcoolique de potasse. On décante cette dernière dissolution, on la soumet à la distillation pour retirer les deux tiers environ de l'alcool qu'elle contient et on l'évapore ensuite rapidement dans une capsule d'argent.

La potasse ainsi préparée est nommée *potasse à l'alcool ;* elle est presque pure et ne contient que des traces de chlorure.

Pour obtenir une dissolution de potasse pure, on peut, dans bien des cas, éviter les frais d'une évaporation à siccité dans une capsule d'argent, en faisant réagir à froid, pendant un certain temps, de l'hydrate de chaux sur une dissolution de carbonate de potasse; on abandonne dans un vase de verre le mélange suivant :

| | |
|---|---|
| Carbonate de potasse anhydre et pur. . . . . | 1 |
| Hydrate de chaux sec et récemment préparé. . . . . | 1 |
| Eau . . . . . | 12 |

On agite le mélange de temps en temps ; au bout de vingt-quatre heures, on laisse le dépôt se former et l'on décante la liqueur claire avec un siphon.

Une dissolution de sulfate de potasse, précipitée exactement par de la baryte, donne aussi de la potasse pure.

### Usages.

La potasse hydratée est un réactif précieux ; elle sert à la préparation d'un grand nombre d'oxydes. Elle est employée pour attaquer par voie sèche les silicates, et les rendre solubles dans les acides. Elle sert en médecine à cautériser les chairs, ce qui l'a fait nommer *pierre à cautère*. On l'emploie dans la fabrication des savons, etc.

### État naturel.

La potasse est très répandue dans la nature ; elle est toujours combinée avec les acides ; on la rencontre dans presque toutes les roches, et principalement dans le feldspath. Elle se trouve quelquefois en assez grande quantité dans la terre labourable, dans l'argile ; c'est elle qui sature en partie les acides des végétaux, et forme différents sels organiques qui, par la calcination, produisent le carbonate de potasse que l'on retrouve dans les cendres.

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE POTASSE.

Les précipités que forment les sels de potasse avec les différents réactifs sont tous solubles dans une quantité d'eau suffisante : aussi doit-on toujours essayer l'action des réactifs sur les sels de potasse en opérant sur des liqueurs concentrées.

Les sels de potasse se reconnaissent au moyen des réactifs suivants :

*Acide tartrique.* — Précipité blanc, cristallin, de bitartrate de potasse (crème de tartre), si l'acide tartrique est employé en excès.

*Acides chlorique et perchlorique.* — Précipité blanc cristallin.

*Acide hydrofluosilicique.* — Précipité blanc, gélatineux et presque transparent.

*Acide carbazotique.* — Précipité jaune cristallin.

*Sulfate d'alumine.* — Précipité d'alun en petits cristaux blancs octaédriques.

*Bichlorure de platine.* — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

*Au chalumeau.* — Les sels de potasse, et principalement le chlorure, l'azotate, le carbonate, colorent la flamme en violet très pâle.

Les sels de potasse ne forment pas de précipités dans les dissolutions des carbonates alcalins, des sulfures et du cyanoferrure de potassium.

Dans les analyses, la potasse se dose ordinairement à l'état de sulfate neutre de potasse ou de chlorure double de platine et de potassium.

**CHLORURE DE POTASSIUM.** KCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| K. . . . . | 488,93 | . . . . . | 52,45 |
| Cl. . . . . | 443,20 | . . . . . | 47,55 |
| | 932,13 | | 100,00 |

Le chlorure de potassium cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires qui sont toujours anhydres. Exposé à la température d'un rouge brun, il entre en fusion et se volatilise ensuite.

Sa saveur est salée et amère : 100 parties d'eau à la température de 0° dissolvent 19,2 de chlorure de potassium. La même quantité d'eau à la température de 100°,6 en dissout 59,3. La solubilité du chlorure de potassium dans l'eau augmente proportionnellement à la température ; en construisant la ligne de solubilité de ce sel, on trouve que cette ligne est sensiblement droite. Le chlorure de potassium est insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de potassium s'unit à l'acide sulfurique anhydre. Cette combinaison, qui a pour formule $KCl,2SO^3$, est décomposée par l'eau en acide chlorhydrique et en bisulfate de potasse : $KCl,2SO^3 + 2HO = HCl + KO,(SO^3)^2,HO$. (M. H. Rose.)

Le chlorure de potassium s'unit également au perchlorure d'iode et forme une combinaison cristalline $KCl,ICl^3$. (M. Filhol.)

Le chlorure de potassium produit, quand on le dissout dans l'eau, un abaissement de température assez considérable. Ce phénomène a été appliqué par Gay-Lussac à l'analyse commerciale des chlorures de potassium et de sodium.

Lorsqu'on fait dissoudre 50 grammes de chlorure de potassium en poudre fine dans 200 grammes d'eau, et qu'on opère dans un vase du poids de 185 grammes, on observe un abaissement de température de 11°,4. Le sel marin, dans les mêmes circonstances, produit un abaissement de 1°,9 seulement.

Pour analyser un mélange de chlorures de potassium et de sodium, on en pèse 50 grammes qu'on fait dissoudre dans 200 grammes d'eau, et l'on note avec soin l'abaissement de température au moyen d'un thermomètre dont les degrés sont divisés en dixièmes.

Gay-Lussac a construit une table dans laquelle se trouvent indiquées les proportions du mélange correspondant à chaque température. La formule suivante permet du reste de calculer la quantité $a$ de chlorure de potassium contenue dans 100 parties d'un mélange de chlorures de potassium et de sodium, en représentant par $d$ l'abaissement de température :

$$a = \frac{100 \times d - 190}{9,5}.$$

Supposons que le thermomètre marquant + 15° soit descendu par l'effet de la dissolution du mélange salin à + 10° :

$$100 \times d = 100 \times 5 = 500,$$
$$500 - 190 = 310,$$
$$\frac{310}{9,5} = 32,6.$$

Un pareil mélange contiendrait donc 32,6 de chlorure de potassium, et le complément par rapport à 100, c'est-à-dire 67,4, de chlorure de sodium.

**Préparation. — État naturel. — Usages.**

On produit le chlorure de potassium en unissant directement le chlore au potassium, ou en faisant passer du chlore sur de l'hydrate de potasse solide, qu'on chauffe légèrement ; le chlore, dans ce cas, se substitue à l'oxygène de la potasse.

On prépare encore le chlorure de potassium en saturant la potasse libre ou carbonatée par l'acide chlorhydrique :

$$KO,CO^2 + HCl = CO^2 + HO + KCl.$$

Le chlorure de potassium se trouve en abondance dans les eaux qui proviennent du raffinage du salpêtre, dans les cendres des varechs, et dans presque tous les végétaux. On l'obtient comme produit secondaire dans les savonneries, et il provient dans ce cas de la transformation des savons de potasse en savons de soude par l'action du sel marin sur les savons de potasse.

Le chlorure de potassium sert à fabriquer l'alun, et à transformer par double décomposition certains sels de soude en sels de potasse, et surtout l'azotate de soude en azotate de potasse. On pourrait le faire servir à la préparation du carbonate de potasse en le soumettant au traitement par lequel on obtient le carbonate de soude au moyen du sel marin. (Voyez *Soude artificielle.*)

### BROMURE DE POTASSIUM. KBr.

| | | |
|---|---|---|
| K. . . . . | 488,93 . . . . . | 32,84 |
| Br. . . . . | 1000,00 . . . . . | 67,16 |
| | 1488,93 | 100,00 |

Le bromure de potassium est incolore, très soluble dans l'eau ; il cristallise, comme le chlorure de potassium, en cubes ou en prismes rectangulaires Ses cristaux décrépitent quand on les chauffe et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

Le bromure de potassium peut se combiner avec 1 et même 2 équivalents de brôme pour former des composés représentés par les formules suivantes : $KBr^2$ — $KBr^3$. Ces composés sont de couleur brune, peu stables, et dégagent du brôme sous les influences les plus faibles.

On prépare le bromure de potassium en dissolvant du brôme dans de la potasse. Il se forme du bromure de potassium et du bromate de potasse ; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu est calciné jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'oxygène : cette calcination transforme le bromate en bromure.

---

### IODURE DE POTASSIUM. KI.

| | | |
|---|---|---|
| K. . . . . | 488,93 . . . . . | 23,56 |
| I. . . . . | 1586,00 . . . . . | 76,44 |
| | 2074,93 | 100,00 |

L'iodure de potassium est solide, incolore ; il cristallise en cubes ; sa saveur est piquante et désagréable ; il entre d'abord en fusion et se volatilise ensuite.

Il est décomposé par le chlore comme tous les autres iodures, en donnant naissance à un dépôt d'iode qu'on peut reconnaître facilement à la propriété que possède ce corps de former avec l'amidon un composé bleu. Un excès de chlore, en présence d'une grande quantité d'eau, fait disparaître ce précipité ; l'eau est décomposée, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique.

L'iodure de potassium est déliquescent. Il produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau. Le froid ainsi produit peut aller jusqu'à — 24°. L'alcool peut aussi dissoudre l'iodure de potassium, mais en proportion beaucoup moindre que l'eau.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A la temp. de | 12°,5, | 100 p. d'iodure de potassium | se dissolvent | dans | 73,5 p. | d'eau. |
| — | 16° | — | — | — | 70,9 | — |
| — | 18° | — | — | — | 70,0 | — |
| — | 120° | — | — | — | 45,0 | — |

La dissolution saturée de ce sel bout à 120°.

L'iodure de potassium est fusible au-dessous de la chaleur rouge, et répand des fumées épaisses à une température plus élevée; il se présente, après la fusion, sous la forme d'une masse cristalline et nacrée, qui possède une réaction alcaline.

La dissolution aqueuse d'iodure de potassium peut dissoudre de l'iode en prenant une coloration brune; il se forme ainsi, selon quelques chimistes, un bi-iodure ou un tri-iodure de potassium. Ces corps sont peu connus; leur étude exige de nouvelles recherches.

L'iodure de potassium se combine directement avec l'acide arsénieux pour former le composé $KI,3AsO^3$ qui se présente sous la forme d'une poudre blanche soluble dans 20 fois son poids d'eau bouillante et 40 fois son poids d'eau froide.

**Préparation.**

L'iodure de potassium se prépare ordinairement en dissolvant l'iode dans la potasse. Il se forme dans cette réaction un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse :

$$6I + 6KO = KO,IO^5 + 5KI.$$

La dissolution de ces deux sels est évaporée à siccité, et le résidu soumis à une température rouge, qui décompose l'iodate en oxygène et en iodure de potassium. Pour empêcher que le résidu ne contienne de la potasse libre, et ne laisse dégager de l'iode, on peut ajouter un peu de charbon au mélange d'iodure et d'iodate (M. Freundt). On reprend le résidu par de l'eau ou mieux par de l'alcool à 95° centésimaux, qui dissout l'iodure; on filtre ensuite la dissolution avant de l'évaporer.

Un autre procédé de préparation consiste à faire chauffer de l'iode avec un léger excès de fer en présence de l'eau, et à décomposer par le carbonate de potasse l'iodure de fer qui s'est formé. Il se précipite du carbonate de fer qu'on sépare par la filtration, et il ne reste plus qu'à faire cristalliser l'iodure de potassium en concentrant la dissolution. (M. Baup.)

L'iodure de potassium contient quelquefois de l'iodate de potasse : sa dissolution se trouble alors, lorsqu'on la traite par l'acide sulfureux, en laissant déposer de l'iode : $KO,IO^5 + 5SO^2 = I + 4SO^3 + KO,SO^3$.

**Usages.**

L'iodure de potassium, appelé souvent *hydriodate de potasse*, est employé en médecine, particulièrement dans le traitement du goître et des maladies scrofuleuses. Il sert aussi en photographie.

L'iodure de potassium qu'on trouve dans le commerce est quelquefois falsifié avec du chlorure de potassium. On reconnaît la présence de ce dernier sel en précipitant la dissolution d'iodure supposé impur par un léger excès d'azotate de palladium qui forme de l'iodure de palladium

insoluble. La liqueur, filtrée et réunie aux eaux de lavage du précipité, est traitée par l'azotate d'argent qui précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent insoluble.

Lorsqu'on distille avec de l'acide sulfurique de l'iodure de potassium préalablement mêlé à une petite quantité de bichromate de potasse, et qu'on reçoit les produits volatils dans une dissolution de potasse, cette liqueur reste incolore lorsque le sel est pur, et se colore en jaune s'il est mêlé à du chlorure de potassium.

La présence des chlorures peut encore être reconnue dans l'iodure de potassium en précipitant sa dissolution par l'azotate d'argent ammoniacal. L'iodure d'argent est seul précipité; la liqueur, filtrée et saturée par un excès d'acide azotique, laisse déposer le chlorure d'argent dont la quantité fait connaître la proportion de chlorure de potassium qui se trouvait dans l'iodure.

Quelquefois aussi l'iodure de potassium est mêlé avec du carbonate de potasse, ou même avec de la potasse caustique.

Pour constater la présence de la potasse libre dans l'iodure de potassium, on introduit dans ce sel une petite quantité d'iode qui se dissout sans coloration, si l'iodure contient de la potasse. Pour reconnaître le carbonate de potasse dans un iodure, on mêle l'iodure avec du lait de chaux, on filtre la liqueur et l'on y ajoute de l'iode qui se dissout sans produire de coloration.

Comme l'iodure de potassium exempt de potasse se colore en brun en dissolvant de l'iode, l'iode employé pour constater la présence de la potasse libre dans l'iodure de potassium doit toujours être ajouté en très petite quantité.

On apprécie d'une manière approximative la quantité d'alcali ou de carbonate alcalin contenu dans un iodure, au moyen d'un acide sulfurique étendu et titré, que l'on ajoute dans la dissolution de l'iodure, jusqu'à ce que la liqueur devienne neutre.

On constate la présence du bromure de potassium dans l'iodure en décomposant ce sel par l'eau de chlore. L'iode est déplacé d'abord, et le brôme se sépare en dernier lieu : en agitant, dans un tube, le mélange avec de l'éther, on voit se former à la partie supérieure une couche d'un jaune orangé, produite par la dissolution du brôme dans l'éther.

## FLUORURE DE POTASSIUM. KFl.

Le fluorure de potassium est blanc, sa réaction est alcaline, sa saveur est âcre et caustique; il est déliquescent, et cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires à quatre pans qui sont ordinairement anhydres; toutefois le fluorure de potassium paraît avoir une certaine affinité pour l'eau, et donne, à une basse température, des cristaux qui sont hydratés.

Le fluorure de potassium est indécomposable par la chaleur et paraît éprouver la fusion ignée; sa dissolution ne peut être évaporée dans des vases de verre ou de porcelaine, qui seraient rapidement attaqués.

On obtient le fluorure de potassium en saturant exactement l'acide fluorhydrique avec le carbonate ou l'hydrate de potasse.

Le fluorure de potassium se combine avec l'acide fluorhydrique, et forme un composé cristallisant en larges tables carrées dont la formule est KFl,HFl.

L'acide sulfurique concentré décompose à froid le fluorure de potassium en dégageant de l'acide fluorhydrique.

---

### CYANURE DE POTASSIUM. KCy.

| | | |
|---|---|---|
| K. . . . . | 488,93 . . . . . | 60,07 |
| Cy = $C^2Az$. . . . | 325,00 . . . . . | 39,93 |
| | 813,93 | 100,00 |

Le cyanure de potassium est une des substances les plus vénéneuses que l'on connaisse. Il cristallise en cubes ou en cristaux dérivant du cube, comme le chlorure de potassium, avec lequel il est isomorphe; ses cristaux sont toujours anhydres.

Le cyanure de potassium répand à l'air une légère odeur prussique, due à la décomposition lente que l'humidité et l'acide carbonique de l'air lui font éprouver. Il supporte une température rouge sans se décomposer, et peut éprouver la fusion ignée. Cependant, sous l'influence d'une chaleur blanche longtemps soutenue, le cyanure de potassium laisse dégager de l'azote et se décompose. Le résidu de cette calcination paraît être un carbure de potassium; il produit en effet avec l'eau un dégagement d'hydrogène, et de la potasse caustique.

Le cyanure de potassium possède une réaction fortement alcaline. Il est très soluble dans l'eau; presque insoluble dans l'alcool anhydre: aussi ce dernier liquide précipite-t-il le cyanure de potassium d'une dissolution aqueuse concentrée. L'alcool à 78 centièmes en dissout une petite quantité, et sa faculté dissolvante augmente à mesure qu'on l'étend d'eau.

La dissolution aqueuse de cyanure de potassium, abandonnée à elle-même dans un vase ouvert, se décompose peu à peu, laisse dégager de l'acide cyanhydrique, et finit par se convertir complétement en carbonate de potasse. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, elle se change lentement en ammoniaque et en formiate de potasse (Pelouze):

$$K,C^2Az + 4HO = KO,C^2HO^3 + AzH^3.$$

Le cyanure de potassium, soumis à l'influence des corps oxydants, se transforme en cyanate de potasse.

Il réduit par la voie sèche un grand nombre d'oxydes métalliques; on peut le considérer comme un des agents de réduction les plus puissants que possède la chimie. (M. Liebig.)

Le cyanure de potassium peut dissoudre la plupart des oxydes et des cyanures métalliques. Cette propriété est utilisée pour l'application des métaux par la voie électro-chimique.

Le fer, le zinc, le nickel, le cuivre, se dissolvent en dégageant de l'hydrogène dans une dissolution de cyanure de potassium; le cadmium, l'argent, l'or, se dissolvent aussi, mais seulement en présence de l'air ou de l'oxygène. Le cyanure de potassium est sans action sur l'étain, le mercure et le platine. (M. Elsner.)

Le cyanure de potassium est quelquefois employé en médecine, au lieu d'acide cyanhydrique. Ses propriétés toxiques en font un médicament très actif, qu'on doit toujours employer avec prudence.

**Préparation.**

Le cyanure de potassium s'obtient : 1° En unissant directement le cyanogène au potassium et chauffant ces deux corps dans une cloche courbe sur le mercure.

2° En calcinant des matières azotées, telles que la fibrine, la gélatine, etc., avec du carbonate de potasse.

3° En faisant arriver de l'acide cyanhydrique dans une dissolution alcoolique de potasse.

4° En calcinant au rouge le cyanoferrure de potassium. La réaction peut être représentée ainsi : $Fe,2K,(C^2Az)^3 = 2(K,C^2Az) + FeC^2 + Az$. Tantôt le cyanure de potassium qui se forme dans cette décomposition est disséminé dans la masse du carbure de fer produit par la décomposition du cyanoferrure; tantôt il se réunit au fond de la cornue, où on le trouve, après le refroidissement, sous la forme d'une masse blanche cristalline. Lorsque le cyanure de potassium est mélangé au carbure de fer, on traite la masse par l'eau, qui dissout le cyanure alcalin et laisse le carbure de fer insoluble; la liqueur est alors évaporée à sec. On a proposé, pour éviter la perte du cyanogène uni au fer dans le cyanoferrure de potassium, de calciner ce composé avec du carbonate de potasse. On peut fondre dans un creuset couvert un mélange de 8 parties de cyanoferrure de potassium, 3 parties de tartre grillé, et 1 partie de charbon. La matière, refroidie et traitée par l'eau, cède à ce liquide une quantité considérable de cyanure de potassium. L'addition du charbon a pour but d'empêcher la formation du cyanate de potasse.

5° On obtient directement le cyanure de potassium en faisant arriver de l'air atmosphérique sur un mélange de carbonate de potasse et de

charbon (M. Desfosses). Cette réaction est utilisée actuellement pour produire en grand le cyanure de potassium.

Le cyanure de potassium se forme quelquefois dans les hauts fourneaux ; on le trouve principalement près des tuyères.

### SULFOCYANURE DE POTASSIUM. $KCyS^2$.

On prépare facilement le sulfocyanure de potassium en faisant fondre et en calcinant un mélange de 46 parties de cyanoferrure de potassium, 17 parties de carbonate de potasse et 16 parties de soufre ; la masse calcinée est reprise par de l'alcool bouillant qui abandonne par le refroidissement une belle cristallisation de sulfocyanure de potassium. (M. Liebig.)

Ce sel cristallise en prismes très allongés, incolores, anhydres et déliquescents. Il est employé comme réactif pour reconnaître la présence des sels de fer au maximum. Une liqueur qui ne contient que des traces d'un sel de fer prend une coloration d'un rouge de sang très intense, sous l'influence de ce réactif. L'acide azotique, quand il contient des produits nitreux, produit aussi une coloration rouge avec le sulfocyanure de potassium.

### SÉLÉNIOCYANURE DE POTASSIUM.

Quand on distille du cyanoferrure de potassium avec un excès de sélénium, il se dégage du séléniure de carbone, et l'on obtient un mélange de séléniure de fer et d'un composé particulier contenant du sélénium, du cyanogène et du potassium. Il paraît avoir pour formule $KCySe^2$ ; il a été à peine étudié. Une dissolution bouillante de cyanure de potassium peut dissoudre du soufre ou du sélénium et former du sulfocyanure ou du séléniocyanure de potassium. (M. Wiggers.)

---

## SULFURES DE POTASSIUM.

Le potassium peut, en s'unissant au soufre, former les composés suivants :

$$KS\,;\ —\ KS^2\,;\ —\ KS^3\,;\ —\ KS^{3\frac{1}{2}}\,;\ —\ KS^4\,;\ —\ KS^{4\frac{1}{2}}\,;\ —\ KS^5.$$

Le premier se combine avec l'acide sulfhydrique, et donne un sulfhydrate de sulfure de potassium, KS,HS.

### MONOSULFURE DE POTASSIUM. KS.

| | | | |
|---|---|---|---|
| K. . . . . | 488,93 | . . . . . | 70,97 |
| S. . . . . | 200,00 | . . . . . | 29,03 |
| | 688,93 | | 100,00 |

Le monosulfure de potassium se présente en cristaux incolores, d'une

odeur et d'une saveur sulfureuses; il est très soluble dans l'eau; sa réaction est fortement alcaline. La dissolution du monosulfure de potassium est incolore : lorsqu'on l'expose à l'action directe de l'oxygène dans un flacon rempli de ce gaz, elle s'altère rapidement, mais sans se colorer, et se transforme en hyposulfite de potasse et en potasse libre; il ne se forme jamais de sulfite ni de sulfate, quelle que soit la durée de l'expérience. La même décomposition se produit dans l'air atmosphérique; la dissolution ne se colore pas, mais la potasse, au lieu de rester libre, se carbonate. La quantité d'hyposulfite qui se forme dans les dissolutions de monosulfure de potassium abandonnées au contact de l'air est quelquefois très faible, parce que l'acide carbonique atmosphérique peut décomposer une partie du sulfure, produire un carbonate et un dégagement d'acide sulfhydrique : $KS + CO^2 + HO = KO,CO^2 + HS$. Il arrive quelquefois qu'une partie de l'hydrogène sulfuré est décomposée par l'action de l'oxygène de l'air; il se forme ainsi de l'eau et du soufre, qui, retombant dans la dissolution qui contient du monosulfure non encore altéré, s'y dissout et lui donne une teinte jaune. (MM. Fordos et Gélis.)

Le monosulfure de potassium, traité par un acide, est décomposé, et dégage de l'hydrogène sulfuré sans donner de dépôt de soufre :

$$KS + SO^3,HO = KO,SO^3 + HS.$$

Il est assez difficile d'obtenir une dissolution de monosulfure de potassium qui ne se trouble pas quand on la décompose par un acide; elle contient presque toujours des traces de polysulfure. On peut cependant détruire le polysulfure qui s'y trouve, en agitant la dissolution de monosulfure de potassium avec du cuivre ou de l'argent, qui s'emparent de l'excès de soufre et ramènent le polysulfure à l'état de monosulfure.

Le sulfure de potassium forme des précipités diversement colorés dans la plupart des dissolutions métalliques; aussi l'emploie-t-on fréquemment pour reconnaître et doser les métaux.

Le monosulfure de potassium dissout le fer métallique ou le peroxyde de fer en prenant une couleur verte intense; cette coloration paraît due à la formation d'un composé particulier très soluble dans l'eau, qui se détruit promptement au contact de l'air. Le monosulfure de sodium se comporte de la même manière. (M. Selmi.)

**Préparation.**

On obtient le monosulfure de potassium en décomposant, à la température d'un rouge vif, le sulfate de potasse par le charbon; mais ce procédé donne un monosulfure presque toujours mêlé de polysulfure de potassium et de potasse libre.

Il est plus simple de préparer le monosulfure de potassium par voie humide. On divise en deux parties égales une dissolution de potasse, on

sature complétement une de ces parties par de l'hydrogène sulfuré qui forme du sulfhydrate de sulfure de potassium : $KO + 2HS = HO + KS,HS$ On transforme ensuite ce corps en monosulfure de potassium, en le mêlant à la portion de potasse mise en réserve : $KS,HS + KO = HO + 2KS$.

### SULFHYDRATE DE SULFURE DE POTASSIUM. KS,HS.

On peut obtenir ce composé à l'état anhydre en chauffant dans une cloche courbe du potassium dans de l'acide sulfhydrique gazeux. Une partie seulement de l'acide se décompose pour produire du monosulfure de potassium et de l'hydrogène, tandis que l'autre partie se combine avec le monosulfure et forme du sulfhydrate de sulfure de potassium :

$$2HS + K = KS,HS + H.$$ (Gay-Lussac et M. Thenard.)

4 volumes d'acide sulfhydrique ou 2 équivalents 2HS chauffés avec du potassium donnent 2 volumes d'hydrogène ou un équivalent H.

On obtient ordinairement le sulfhydrate de sulfure de potassium par voie humide, en saturant une dissolution de potasse par l'acide sulfhydrique. La liqueur ainsi obtenue est incolore, sa réaction est alcaline ; lorsqu'on la traite par un acide, elle dégage deux fois plus d'hydrogène sulfuré que le monosulfure et ne laisse pas déposer de soufre :

$$KS,HS + SO^3,HO = KO,SO^3 + 2HS.$$

Si l'on concentre une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium, il se dégage de l'acide sulfhydrique et il reste du monosulfure de potassium. Cependant une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium, évaporée lentement dans un courant de gaz sulfhydrique, peut donner des cristaux incolores.

Pour distinguer le monosulfure de potassium du sulfhydrate de sulfure, on traite la dissolution du sulfure alcalin par un sel de manganèse ou de cuivre ; il se forme un précipité de sulfure de manganèse, et il ne se dégage aucun gaz, si la dissolution ne contient que du monosulfure de potassium :

$$KS + MnO,SO^3 = MnS + KO,SO^3.$$

Lorsqu'on soumet un sel de manganèse à l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium, il se précipite encore du sulfure de manganèse, mais il se produit en même temps dans la liqueur une effervescence due au dégagement de l'hydrogène sulfuré qui devient libre :

$$MnO,SO^3 + KS,HS = KO,SO^3 + MnS + HS.$$

Quelques chimistes admettent que le sulfhydrate de sulfure de potassium, en se dissolvant dans l'eau, se change en bisulfhydrate de potasse :

$KS,HS + HO = KO,2HS$. Cette hypothèse se rattache aux observations qui ont été présentées précédemment sur la théorie des chlorures et celle des chlorhydrates.

## POLYSULFURES DE POTASSIUM.

Les autres sulfures de potassium sont beaucoup moins importants que les composés que nous venons de décrire : lorsqu'on les traite par un acide, ils dégagent 1 équivalent d'hydrogène sulfuré, et donnent un dépôt de soufre qui est représenté par le nombre d'équivalents de soufre contenus dans le sulfure moins un. La formule générale qui représente cette décomposition est la suivante :

$$KS^n + SO^3,HO = KO,SO^3 + HS + S^{n-1}.$$

Si, au lieu de verser un acide dans une dissolution d'un polysulfure de potassium, on laisse tomber goutte à goutte le polysulfure dans un excès d'acide, il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique, et il se forme du bisulfure d'hydrogène.

Le pentasulfure de potassium, qui a pour formule $KS^5$, peut être obtenu en chauffant au rouge sombre du monosulfure de potassium avec un excès de soufre.

Ce sulfure est solide; sa couleur est brune; il est déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il absorbe l'oxygène de l'air, et se transforme en hyposulfite en donnant un dépôt de soufre. C'est ce polysulfure qui entre dans la composition du foie de soufre employé en médecine, et qui sert à préparer les bains de Baréges artificiels.

On emploie en pharmacie sous le nom de *foie de soufre* deux produits différents. Le premier se prépare en faisant bouillir une dissolution de potasse caustique avec un excès de fleur de soufre ; c'est un mélange d'hyposulfite de potasse et de pentasulfure de potassium :

$$S^{12} + 3KO = 2KS^5 + KO,S^2O^2.$$

Le second s'obtient en faisant fondre du carbonate de potasse avec du soufre. Si l'on maintient le mélange au-dessous du rouge sombre, le foie de soufre contient de l'hyposulfite de potasse : $KO,S^2O^2$. Si la température est plus élevée, il ne contient plus que du sulfate de potasse et du pentasulfure de potassium :

$$4(KO,CO^2) + 16S = 4CO^2 + KO,SO^3 + 3KS^5.$$

Le foie de soufre obtenu par voie sèche et destiné aux usages de la médecine ne se prépare pas toujours avec les mêmes proportions de soufre et de carbonate de potasse : aussi contient-il quelquefois un sulfure de potassium moins sulfuré que le pentasulfure.

### PYROPHORE DE GAY-LUSSAC.

Lorsqu'on décompose le sulfate de potasse par un excès considérable de charbon divisé, on obtient une matière noire d'une excessive combustibilité, que l'on nomme *pyrophore de Gay-Lussac*.

Pour préparer le pyrophore, on mêle intimement 27,3 parties de sulfate neutre de potasse avec 15 parties de noir de fumée préalablement calciné. On introduit ce mélange dans une cornue de grès à laquelle on adapte un tube recourbé ayant une branche verticale longue de plus de 80 centimètres ; l'extrémité de ce tube plonge dans un verre à demi rempli de mercure. La cornue est exposée à une température qu'on élève graduellement jusqu'au rouge vif. Il se dégage des gaz formés d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. On juge que l'opération est terminée, quand ces gaz cessent de se dégager, malgré l'intensité de la chaleur. La cornue étant alors abandonnée dans le fourneau qui se refroidit lentement, le mercure remonte dans le tube, et s'y maintient bientôt stationnaire. Lorsque la cornue est tout à fait refroidie, on introduit le pyrophore dans un flacon en y faisant entrer le col de la cornue. On bouche rapidement le flacon avec un bouchon de liége fermant hermétiquement.

Le corps ainsi préparé est éminemment pyrophorique. La plus petite quantité projetée dans l'air y brûle avec un éclat extraordinaire. Cette combustibilité est telle qu'on pourrait être tenté de l'attribuer à du potassium disséminé dans la masse charbonneuse ; mais le pyrophore mis dans l'eau ne dégage pas d'hydrogène, ce qui prouve qu'il ne contient pas de potassium libre (Gay-Lussac). Le pyrophore doit être considéré comme un mélange intime de polysulfure de potassium, de potasse anhydre et de charbon ; sa grande combustilité est due à la température élevée que produisent le sulfure de potassium en s'oxydant, et la potasse anhydre en s'hydratant à l'air ; de plus, la masse, qui est légère et poreuse, condense de l'air ; sa température s'élève bientôt assez pour que le charbon très divisé qu'elle renferme s'enflamme avec vivacité. Le seul gaz qui se produit dans cette combustion est de l'acide carbonique ; le sulfure de potassium absorbe de l'oxygène et régénère le sulfate de potasse.

### PYROPHORE DE HOMBERG.

On obtient encore une matière pyrophorique en calcinant 75 grammes d'alun de potasse desséché avec 4 grammes de noir de fumée ou avec un excès de sucre, d'amidon, etc. Ce pyrophore est loin d'être aussi combustible que le précédent. On doit le considérer comme formé de polysulfure de potassium, de potasse anhydre, d'alumine et de charbon. Il produit en brûlant non seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'acide sulfureux dont la formation est facile à expliquer, puisque, à

une température élevée, l'alumine ne peut s'unir ni à cet acide ni à l'acide sulfurique ; l'acide sulfurique libre est donc décomposé par le charbon et transformé en acide sulfureux.

### SULFOCARBONATE DE POTASSIUM. $KS,CS^2$.

Le monosulfure de potassium se comporte avec les sulfacides comme une sulfobase énergique. Il se combine avec le sulfure de carbone et produit ainsi un composé jaune, cristallin, soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool auquel il communique cependant une teinte orangée. Il fond au rouge naissant et se décompose en charbon et en trisulfure de potassium.

On obtient le sulfocarbonate de potassium en faisant digérer, à la température de 30°, une dissolution aqueuse de monosulfure de potassium avec un excès de sulfure de carbone. L'opération devient plus facile quand on emploie une dissolution alcoolique de sulfure de potassium ; le sulfocarbonate se sépare alors sous la forme d'une couche sirupeuse d'un jaune orangé foncé.

---

Le monosulfure de potassium forme un grand nombre de combinaisons avec les sulfures d'arsenic, d'antimoine, etc.

---

### PHOSPHURES DE POTASSIUM.

Le phosphore et le potassium se combinent directement quand on chauffe un mélange de ces deux corps sous l'huile de naphte ou dans une atmosphère d'azote. Lorsqu'on emploie un excès de phosphore, on obtient une matière d'un brun chocolat qui laisse dégager du phosphore quand on la chauffe dans un courant d'hydrogène, et se transforme en une masse cristalline d'un jaune de bronze et d'un éclat métallique. L'acide phosphorique est réduit à une température élevée par le potassium et se transforme en une masse rouge qui paraît contenir du phosphure de potassium.

Les combinaisons de phosphore et de potassium s'enflamment souvent au contact de l'air, en se changeant en phosphate de potasse. Elles décomposent l'eau, quelquefois avec explosion, en formant de l'hypophosphite de potasse (sans trace de phosphate), et en dégageant de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

---

**AZOTATE DE POTASSE.** $KO,AzO^5$.

| | | |
|---|---|---|
| KO | 589,93 | 46,56 |
| $AzO^5$ | 675,00 | 53,44 |
| | 1264,93 | 100,00 |

L'azotate de potasse, également connu sous les noms de *nitre*, *sel de nitre*, *salpêtre*, *nitrate de potasse*, est incolore, inodore, d'une saveur d'abord fraîche, mais ensuite piquante et amère ; ses cristaux sont très friables. Lorsqu'on les conserve quelque temps dans la main, ils se brisent en faisant entendre un léger bruit.

L'azotate de potasse est toujours anhydre, même lorsqu'il cristallise à de basses températures ; mais ses cristaux retiennent ordinairement une petite quantité d'eau interposée. Sa densité est 1,933. Il cristallise en longs prismes à 6 pans, terminés par des pyramides hexaèdres. Ces prismes sont souvent cannelés, et présentent des cavités longitudinales dans leur intérieur. Les cristaux prismatiques du nitre ressemblent beaucoup à ceux de l'aragonite, et ne s'en distinguent que par une très légère différence dans les angles. L'azotate de potasse forme quelquefois des cristaux appartenant à un autre système cristallin : ce sont des rhomboèdres dont les angles ne diffèrent que d'un degré de ceux du spath calcaire.

Le nitre est inaltérable dans les circonstances atmosphériques ordinaires ; il ne devient déliquescent que dans un air presque saturé d'humidité.

Il entre en fusion vers 300°, et donne par le refroidissement une masse blanche, opaque, à cassure vitreuse, connue sous le nom de *cristal minéral*. Cette masse se pulvérise plus facilement que les cristaux de nitre, qui présentent toujours une certaine élasticité.

L'azotate de potasse, chauffé au rouge vif, se change d'abord en azotite de potasse en perdant le tiers de son oxygène : $KO,AzO^5 = O^2 + KO,AzO^3$. A une température blanche, l'azotite dégage de l'azote et une nouvelle quantité d'oxygène, et laisse un résidu formé de potasse anhydre et de peroxyde de potassium. Cette décomposition ne peut être utilisée pour préparer la potasse caustique, parce que tous les vases dans lesquels on calcine le nitre sont attaqués.

L'azotate de potasse est à peine soluble dans l'alcool à 90 centièmes, et tout à fait insoluble dans l'alcool absolu. Sa solubilité dans l'eau a été déterminée à diverses températures :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à 0° | dissolvent | 13,3 | de nitre. | |
| — | à 24,0 | — | 38,4 | — | |
| — | à 50,7 | — | 97,7 | — | |
| — | à 79,7 | — | 169,7 | — | |
| — | à 97,7 | — | 236,0 | — | (Gay-Lussac.) |

Une dissolution de nitre, saturée à la température de son ébullition, contient 335 parties de ce sel pour 100 parties d'eau, et bout à 115°,9. (M. Lepage.)

La solubilité du nitre, qui augmente considérablement avec la température, comme l'indique le tableau précédent, permet de purifier ce sel avec la plus grande facilité, en le débarrassant par cristallisation des sels étrangers qu'il peut contenir.

Un mélange de nitre et de charbon brûle avec vivacité quand on le chauffe ou qu'on le touche avec un corps incandescent. Le charbon se transforme en acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique; une partie de cet acide carbonique se dégage; le reste s'unit à la potasse; l'azote devient libre :

$$2(KO,AzO^5) + 5C = 2(KO,CO^2) + 2Az + 3CO^2.$$

Lorsqu'on chauffe le nitre avec une quantité de charbon plus considérable que celle qui correspond à la formule précédente, l'acide carbonique et l'azote sont mêlés d'oxyde de carbone; le volume du gaz provenant de la combustion augmente, mais en même temps la température produite au moment de la combustion diminue.

Le soufre réagit aussi sur l'azotate de potasse sous l'influence de la chaleur : $KO,AzO^5 + 2S = KO,SO^3 + SO^2 + Az$.

Cette réaction se fait toujours avec un vif dégagement de chaleur.

Si l'azotate de potasse est en excès, le soufre se transforme entièrement en acide sulfurique, qui reste combiné avec la potasse.

On donne le nom de *poudre détonante* à un mélange de 3 parties de nitre, 2 de potasse et 1 de soufre. Lorsqu'on chauffe lentement quelques grammes de cette poudre dans une cuiller à projection, la masse entre d'abord en fusion, et détone bientôt avec violence.

Le *fondant de Baumé* est un mélange de 3 parties de nitre, 1 partie de soufre et 1 partie de sciure de bois; il a la propriété de déterminer la fusion de différents métaux, et notamment de l'argent. Il agit ainsi non seulement à cause de la température élevée qui est produite par l'action réciproque des corps qu'il contient, mais encore parce qu'une partie du soufre s'unit directement aux métaux et forme avec eux des sulfures fusibles.

Les acides plus fixes que l'acide azotique décomposent le nitre sous l'influence de la chaleur, et mettent en liberté l'acide azotique qui se décompose lui-même si la température est suffisamment élevée. L'argile elle-même peut opérer cette décomposition. Pendant longtemps on a préparé l'acide azotique en décomposant le nitre par l'argile, à l'aide de la chaleur.

### État naturel du nitre.

Le nitre est abondamment répandu dans la nature ; on le trouve principalement en Egypte, dans l'Inde, en Amérique et en Espagne. Dans ces différents pays, le salpêtre vient s'effleurir à la surface du sol; on le ramasse avec de longs balais que l'on nomme *houssoirs :* de là le nom de *salpêtre de houssage* que l'on donne à cette espèce de salpêtre.

On cite en France quelques localités qui produisent du nitre : ainsi dans le département de Seine-et-Oise, à la Roche-Guyon, on trouve des efflorescences qui sont assez riches en salpêtre.

Ce sel vient cristalliser à la surface des murs des vieux bâtiments, et surtout des étables. On le retire souvent des plâtras de démolitions.

Quoique la France ne possède pas de dépôts riches en salpêtre, elle peut cependant en fournir une grande quantité. Ainsi, au moment des guerres les plus actives, la production annuelle du salpêtre en France s'est élevée à 1,900,000 kilogrammes : Paris en fournissait les 7/20$^{es}$, la Touraine les 2/20$^{es}$, toutes les autres provinces les 10/20$^{es}$, et les nitrières artificielles 1/20$^{e}$.

### Extraction du nitre.

On peut obtenir le nitre :

1° En transformant l'azotate de soude en azotate de potasse.

Pour préparer le nitre par cette méthode, on fait réagir du chlorure de potassium sur de l'azotate de soude. Les deux sels sont dissous dans l'eau bouillante; le chlorure de sodium, étant le sel le moins soluble à chaud, se précipite le premier, et l'azotate de potasse reste dans la liqueur; il se dépose en cristaux par le refroidissement.

Cette double décomposition ne se fait que dans une liqueur bouillante ; à une température plus basse, l'azotate de soude cristalliserait le premier et le chlorure de potassium resterait en dissolution.

2° Le salpêtre peut se former dans des *nitrières artificielles.*

On cherche à réaliser dans ces nitrières toutes les circonstances qui paraissent favorables à la production du nitre : des matières végétales et animales, des sels alcalins et calcaires s'y trouvent exposés pendant longtemps à l'action de l'air humide.

Jusqu'à présent les nitrières artificielles n'ont pas donné en France de résultats bien satisfaisants ; mais on les exploite avec succès en Moravie, en Suède et en Prusse.

3° En France, on extrait toujours le nitre des matériaux salpêtrés qui, indépendamment du nitre, contiennent des azotates de chaux et de magnésie. Les plâtras salpêtrés de Paris contiennent environ 5 pour 100 d'azotates. (Gay-Lussac.)

La partie soluble des matériaux salpêtrés présente en général la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Nitre. . . . . | 25 |
| Azotate de chaux. . . . . | 33 |
| Azotate de magnésie . . . . . | 5 |
| Sel marin . . . . . | 5 |
| Autres sels. . . . . | 32 |
| | 100 |

Les matériaux salpêtrés contiennent aussi une quantité notable d'azotate d'ammoniaque. (M. Kuhlmann.)

L'opération qui a pour but de transformer les azotates de chaux et de magnésie en azotate de potasse porte le nom de *saturation des liqueurs*.

Les eaux de lavage des matériaux salpêtrés, contenant des azotates de chaux et de magnésie, sont mélangées avec du carbonate de potasse, qui forme des carbonates de chaux et de magnésie insolubles et de l'azotate de potasse soluble. Dans cette réaction l'azotate d'ammoniaque est aussi décomposé en azotate de potasse et en carbonate d'ammoniaque qui se volatilise pendant la concentration des liqueurs.

Il est souvent plus économique d'employer du sulfate de potasse pour décomposer les azotates de chaux et de magnésie ; mais comme le sulfate de potasse n'agirait pas sur l'azotate de magnésie, à cause de la solubilité du sulfate de magnésie, on commence par transformer l'azotate de magnésie en azotate de chaux, en ajoutant dans la liqueur un lait de chaux qui précipite la magnésie. La chaux réagit également sur l'azotate d'ammoniaque, en dégage l'ammoniaque et forme de l'azotate de chaux.

On emploie aussi dans le même but des mélanges de parties égales de sulfates de soude et de chlorure de potassium. Le sulfate de soude forme d'abord du sulfate de chaux insoluble et de l'azotate de soude ; ce dernier sel est alors décomposé par le chlorure de potassium, donne du chlorure de sodium qui se précipite en premier lieu, et de l'azotate de potasse qui reste dans les eaux mères et que l'on retire par cristallisation.

### Lavage des matériaux salpêtrés.

Pour laver facilement les matériaux salpêtrés, on commence par les concasser et les passer à la claie : on les mélange ensuite avec des cendres ou toute autre matière contenant du carbonate de potasse, afin d'opérer la *saturation des liqueurs*.

On introduit le mélange dans des tonneaux défoncés d'un côté, reposant sur le fond qui leur reste et placés au-dessus d'une rigole nommée *recette ;* on le soumet à un lavage systématique qui a pour effet d'enlever

aux matériaux salpêtrés presque tout le nitre qu'ils contiennent avec le moins d'eau possible, afin de diminuer les frais d'évaporation.

Comme cette opération est d'une grande importance en industrie, et qu'elle s'applique à tous les cas dans lesquels on se propose d'opérer la séparation d'un corps soluble d'avec un autre qui ne l'est pas, nous en exposerons le principe avec détail.

Supposons que l'on opère d'abord sur 1 mètre cube de matériaux salpêtrés, qui contient 40 kilogrammes de salpêtre. On verse sur cette masse 500 litres d'eau qu'on y laisse séjourner dix heures ; après ce temps, on fait écouler la moitié du liquide, c'est-à-dire 250 litres ; on remplace les 250 litres écoulés par 250 litres d'eau pure. Cette opération, répétée un certain nombre de fois, donne des liqueurs que nous appellerons A, B, C, D, E, F, dont la richesse en salpêtre est indiquée dans le tableau suivant :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1er lavage. | On retire | 250 litres. | On obtient une liqueur | A | qui contient | 20 kil. | de salpêtre. |
| 2e lavage. | — | 250 | — — | B | — | 10 | |
| 3e lavage. | — | 250 | — — | C | — | 5 | |
| 4e lavage. | — | 250 | — — | D | — | 2,5 | |
| 5e lavage. | — | 250 | — — | E | — | 1,25 | |
| 6e lavage. | — | 250 | — — | F | — | 0,63 | |
| | | 1500 | | | TOTAL. . . | 39,38 | de salpêtre obtenu. |

Après le sixième lavage, les matériaux retiennent 250 litres d'une liqueur peu riche en salpêtre, car la quantité de sel qu'elle renferme ne s'élève plus qu'à $0^{kil.},62$.

En employant successivement 1750 litres d'eau, et en retirant 1500 litres de dissolution saline, on a donc extrait $39^{kil.},38$ de salpêtre.

Si, au lieu de procéder par lavages successifs, on avait versé immédiatement 1750 litres d'eau sur le mètre cube de matériaux, et que l'on eût retiré, comme dans les opérations précédentes, 1500 litres de liqueur en laissant 250 litres sur les matériaux, cette dissolution aurait retenu évidemment $\frac{1}{7}$ du salpêtre qui se trouvait dans la masse, c'est-à-dire $5^{kil.},7$. En évaporant les 1500 litres obtenus dans le second cas, on ne retirerait donc que $34^{kil},3$ de salpêtre au lieu de $39^{kil.},38$ obtenus par la première méthode des lavages successifs. On comprend donc que, pour épuiser des matériaux salpêtrés, il y ait avantage à suivre le procédé que nous venons de décrire.

Pour diminuer les frais d'évaporation des liqueurs, on les enrichit en réunissant la première liqueur à la seconde, c'est-à-dire A à B, ce qui donne 500 litres que l'on fait passer sur de nouveaux matériaux salpêtrés ; en employant ensuite les liqueurs D, E, F, on obtient ainsi de nouvelles liqueurs A′, B′, C′, D′, E′, F′, G′, dont la richesse en salpêtre augmente graduellement : on n'évapore que les dissolutions qui contiennent 35 kilogrammes de salpêtre pour 250 litres. Le tableau suivant démontre, du reste, que l'on peut toujours amener les liqueurs à cette concentration avant de les soumettre à l'évaporation :

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | kil. | | kil. | litres. | | | | kil. |
| 1er lavage | fait avec | A + B | contenant | 30 | et dissolvant | 40. | On retire | 250 | donnant | A' contenant | 35 de salpêt. |
| 2e lavage | — | C | — | 5 | — | 35 | 250 | — | B' | — | 20 |
| 3e lavage | — | D | — | 2,5 | — | 20 | 250 | — | C' | — | 11,25 |
| 4e lavage | — | E | — | 1,25 | — | 11,25 | 250 | — | D' | — | 6,25 |
| 5e lavage | — | F | — | 0,63 | — | 6,25 | 250 | — | E' | — | 3,44 |
| 6e lavage | — | eau pure | | | | 3,44 | 250 | — | F' | — | 1,72 |
| 7e lavage | — | — | | | | 1,72 | 250 | — | G' | — | 0,86 |

On voit, d'après ce tableau, que l'on obtient sept liqueurs différentes : la première contient 35 kilogrammes de salpêtre et peut être évaporée immédiatement, et il reste alors six liqueurs B′, C′, D′, E′, F′, G′, qui présentent à peu près la même composition que les premières liqueurs A, B, C, D, E, F, que l'on fait passer sur de nouveaux matériaux salpêtrés et qui donnent, comme précédemment, une dissolution contenant 35 kilogrammes de salpêtre pour 250 litres de liquide.

Ainsi, par l'emploi de la méthode des lavages successifs, on arrive à deux résultats fort importants pour la pratique, qui sont, d'une part, l'épuisement presque complet des matériaux salpêtrés, et, de l'autre, la production des liqueurs très riches en salpêtre, et dont les frais d'évaporation ne sont par conséquent pas très considérables.

Ces dernières eaux doivent marquer environ 12° à l'aréomètre : on procède alors à la *cuite*.

*Cuite.* — L'évaporation des eaux salpêtrées, qui porte le nom de *cuite*, se fait dans de grandes chaudières de fonte ou de cuivre.

Les liqueurs en se concentrant laissent déposer du carbonate de chaux, du sulfate de chaux et des matières animales ; ces dépôts sont appelés *boues*. Pendant cette concentration il se manifeste une forte odeur ammoniacale.

*Boues.* — Les bouillons ramènent les boues de la circonférence au centre de la chaudière ; aussi peut-on les enlever facilement en plaçant dans la chaudière, à quelque distance du fond, un chaudron dans lequel viennent se rendre les dépôts insolubles. Ce chaudron est attaché à une chaîne qui passe sur une poulie, en sorte qu'il est facile de le retirer de temps en temps.

Lorsque la liqueur arrive à un certain point de concentration, elle laisse cristalliser des chlorures de potassium et de sodium, qui ne sont pas à beaucoup près aussi solubles que le nitre dans l'eau bouillante ; on enlève ces sels avec des écumoires ; le dépôt des chlorures se fait en général au moment où la liqueur marque 42° au pèse-sel ; on doit pousser l'évaporation jusqu'à 45°. On reconnaît qu'elle a été conduite assez loin, quand une goutte de la dissolution se solidifie lorsqu'on la met sur un corps froid. La liqueur est alors portée au cristallisoir, et au moment où elle cristallise, on l'agite avec des râteaux de bois.

On obtient ainsi un salpêtre brut cristallisé en petites aiguilles, qui porte le nom de *salpêtre de première cuite*.

Ce premier travail se fait en France par des salpêtriers patentés, qui n'ont pas le droit de raffiner le salpêtre. Le salpêtre brut est livré en

cet état aux ateliers du gouvernement; il contient environ 25 centièmes de corps étrangers; on le purifie en le soumettant à l'opération du *raffinage*.

**Raffinage du salpêtre.**

Pour raffiner le salpêtre, on dissout à chaud le sel brut dans son poids d'eau; on clarifie la liqueur avec du sang de bœuf ou de la colle; il se forme ainsi des écumes que l'on enlève avec soin, et l'on fait cristalliser. Cette opération donne le *salpêtre de seconde cuite*.

Ce salpêtre n'est pas encore assez pur pour la fabrication de la poudre; on doit le soumettre à une troisième cristallisation, qui donne le *salpêtre de troisième cuite*, le seul qui soit employé pour faire de la poudre.

Dans la cristallisation du salpêtre, on a soin d'agiter continuellement la dissolution au moment où elle cristallise, afin que le sel se dépose en petits cristaux qui se purifient plus facilement que les gros.

Pour enlever aux cristaux de salpêtre l'eau mère chargée de sels étrangers dont ils sont imprégnés, on les traite par une eau saturée d'azotate de potasse, qui dissout les chlorures, les sulfates, etc., et laisse le nitre pur.

**Essai du salpêtre.**

Cet essai est fondé sur la propriété que possède l'eau saturée d'azotate de potasse de dissoudre les sels étrangers qui sont mêlés au salpêtre, sans agir d'une manière bien sensible sur ce dernier sel. Ce mode d'essai a été proposé en 1789 par Riffault et a reçu depuis divers perfectionnements. On l'exécute dans les raffineries du gouvernement en prélevant sur la quantité du salpêtre à essayer un échantillon moyen du poids de 400 grammes qu'on traite dans un vase de verre à large ouverture, par 500 centimètres cubes d'une dissolution aqueuse saturée d'azotate de potasse pur. Après quelques minutes d'agitation, on jette la masse entière sur un grand filtre sans plis, et on la lave avec 250 centimètres cubes de la même dissolution saturée, en ayant soin de réunir sur le filtre, avec cette liqueur, l'azotate de potasse qui est resté adhérent au vase.

Le salpêtre, bien égoutté, est séché à la température ordinaire sur plusieurs doubles de papier placés sur des matières absorbantes, telles que du plâtre ou de la chaux; la perte de poids que le salpêtre a éprouvée indique la proportion des matières étrangères qu'il contenait.

Toutefois ce mode d'essai ne donne pas le titre du salpêtre avec une très grande exactitude, parce que, d'une part, les matières terreuses, dont la proportion s'élève souvent à 1 et 2 centièmes, restent dans le salpêtre d'épreuve, et que, d'une autre part, les sels solubles contenus dans le nitre brut agissent plus ou moins sur l'échantillon d'essai et sur la liqueur saturée. Ainsi le sel marin détermine la dissolution d'une certaine quantité de salpêtre et diminue le titre, tandis que le chlorure de

potassium l'élève en produisant, au moment de sa dissolution, la précipitation d'une certaine quantité de nitre qui s'ajoute à l'échantillon d'essai.

Il faut joindre aussi à ces causes d'erreur les incertitudes qui tiennent à des variations de température qui peuvent se produire pendant l'analyse et faire varier la solubilité des sels ; on les corrige, il est vrai, mais incomplétement, en traitant dans les mêmes circonstances que l'échantillon à essayer, 400 grammes de nitre pur par 750 centimètres cubes d'une dissolution saturée du même sel, et en appréciant la perte ou l'augmentation de poids que ces 400 grammes ont éprouvée à la fin des épreuves.

En général, l'essai à l'eau saturée indique un titre trop élevé de 1 à 3 centièmes : aussi la régie ajoute-t-elle toujours 2 centièmes au déchet subi par le salpêtre d'épreuve ; en d'autres termes, elle diminue de 2 centièmes le titre de l'azotate de potasse qui a été soumis à l'essai.

Outre la méthode que nous venons d'indiquer, il en existe deux autres qui servent à analyser l'azotate de potasse.

La première consiste à transformer le nitre en carbonate de potasse en le calcinant avec du charbon, et à apprécier, au moyen de l'acide sulfurique normal, le titre du carbonate de potasse, qui sert ensuite à calculer la proportion d'azotate de potasse pur contenue dans le salpêtre que l'on examine. Ce procédé est dû à Gay-Lussac. (Voyez *Alcalimétrie.*)

La seconde méthode consiste à déterminer la quantité d'azotate de potasse nécessaire pour faire passer un poids connu de fer dissous dans l'acide chlorhydrique, de l'état de protochlorure à l'état de perchlorure de fer.

L'expérience directe a prouvé que pour porter au maximum de chloruration 2 grammes de fer pur (fil de clavecin), préalablement dissous dans 80 à 100 grammes d'acide chlorhydrique fumant, il faut employer une quantité de nitre pur représentée en moyenne par $1^{gr.},216$ : $6FeCl + KO,AzO^5 + 4HCl = 4HO + KCl + AzO^2 + 3Fe^2Cl^3$. Si le nitre n'est pas pur, en le pesant sous le poids de $1^{gr.},216$ et en le traitant par 2 grammes de fer dissous dans l'acide chlorhydrique, il restera dans la liqueur une certaine quantité de protochlorure de fer dont la proportion représentera celle des matières étrangères contenues dans le nitre. On détermine l'excès de protochlorure de fer avec une liqueur titrée de permanganate de potasse. (Voyez *Essais de fer par le permanganate de potasse.*)

Supposons qu'il s'agisse de faire l'essai d'un salpêtre brut.

On dissout dans 100 grammes d'acide chlorhydrique 2 grammes de fil de clavecin ; on y ajoute, soit en cristaux, soit en dissolution, $1^{gr.},216$ de nitre ; on ferme rapidement le matras avec un bouchon de liége portant un petit tube de verre effilé, et l'on maintient le mélange à l'ébullition pendant cinq ou six minutes. Au bout de ce temps, il n'existe plus d'azotate de potasse dans la liqueur, qui est alors colorée en jaune.

On la verse dans un grand ballon d'une capacité d'environ 1 litre 1/2, qu'on remplit aux deux tiers avec les eaux de lavage du matras. On détermine, avec la dissolution titrée de permanganate de potasse, la proportion du fer restée à l'état de protochlorure. Supposons qu'un essai préalable ait appris que 30 centimètres cubes d'une dissolution de permanganate représentent la quantité de cette dissolution qu'il faut employer pour peroxyder 1 gramme de fer; supposons de plus que pour terminer la peroxydation du fer, commencée aux dépens du nitre, il ait fallu 5 centimètres cubes de la même dissolution, la proportion suivante indique à quelle quantité de fer au minimum correspondent les 5 centimètres cubes de liqueur employée :

$$30 : 1,000 :: 5 : x.$$
$$x = 0,1666.$$

On retranche donc de $2^{gr.},0000$ de fer soumis à la peroxydation, $0^{gr.},1666$, et le reste 1,8334 donne la quantité de fer portée au maximum par 1,216 du nitre soumis à l'analyse.

La proportion suivante fait connaître la quantité d'azotate de potasse pur contenu dans 1,216 du nitre essayé :

$$2,000 : 1,216 :: 1,8334 : y.$$
$$y = 1^{gr.},1147.$$

En divisant 1,1147 par 1,216, on obtient un nombre qui exprime le titre centésimal du nitre :

$$\frac{1,1147}{1,216} = 91,66.$$

Le salpêtre soumis à l'expérience contenait donc :

| | |
|---|---|
| Azotate de potasse pur. . . . . | 91,66 |
| Matières terreuses, chlorures de sodium et de potassium, sulfates, eau, etc. . . . . | 8,34 |
| | 100,00 |

Cette méthode d'analyse comporte une exactitude de 2 à 3 millièmes; mais comme elle est exclusivement fondée sur l'action oxydante de l'acide azotique, elle suppose que l'azotate sur lequel on opère n'est pas mêlé à d'autres azotates. Si le salpêtre contenait de l'azotate de soude, ce qui, du reste, est très rare, la méthode précédente ne serait plus applicable. On peut l'employer avec avantage à l'analyse de l'azotate de soude naturel (azotate du Pérou); elle peut aussi servir à doser de l'acide azotique faible ou des mélanges d'acide azotique et d'acide sulfurique. (Pelouze.)

**Théorie de la nitrification.**

Nous avons dit que le nitre se trouve tout formé dans les matériaux salpêtrés. On le trouve aussi en abondance dans certains terrains ; et il existe dans plusieurs plantes telles que la bourrache, la buglosse, la pariétaire, la ciguë, le tabac, le soleil, etc.

Plusieurs chimistes se sont occupés de la théorie de la nitrification ; elle laisse aujourd'hui peu d'incertitudes : nous présenterons ici la théorie qui s'accorde le mieux avec les observations de Gay-Lussac, de MM. Liebig et Kuhlmann.

On sait, d'après les expériences de Cavendish, qu'il se forme de l'acide azotique lorsqu'un mélange d'azote et d'oxygène est soumis à l'influence de l'étincelle électrique en présence de l'eau ou d'un alcali. Il se produit aussi de l'acide azotique quand on fait passer de l'ammoniaque et de l'oxygène à une température d'un rouge sombre sur de la mousse de platine : $AzH^3 + O^8 = AzO^5,3HO$.

Nous rappellerons de plus que Th. de Saussure a démontré que, dans certains cas, les matières organiques en décomposition peuvent agir comme la mousse de platine, et déterminer des réactions chimiques par leur seule présence : c'est ainsi que du fumier, introduit dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, détermine la combinaison des deux gaz, et forme de l'eau.

Les faits qui précèdent peuvent rendre compte des principaux modes de production du nitre.

En effet, l'expérience de Cavendish peut d'abord expliquer la formation de ce sel dans les circonstances où il n'existe pas de matières animales pouvant fournir l'azote de l'acide azotique. L'oxygène et l'azote de l'air se combinent sous l'influence de l'électricité atmosphérique, en présence des carbonates alcalins et calcaires, pour former des azotates.

Mais les cas de formation de nitre en l'absence de tout corps azoté sont les plus rares, et il paraît démontré que le salpêtre prend ordinairement naissance lorsque des eaux tenant en dissolution ou en suspension des matières animales séjournent sur des corps divisés qui contiennent des carbonates alcalins ou calcaires.

Dans ces conditions, la production du nitre est facile à expliquer : l'azote que contiennent les corps organiques se change d'abord en ammoniaque qui est transformée en acide azotique en présence de l'air et sous l'influence des corps divisés et des matières animales agissant comme la mousse de platine ; l'acide azotique décompose les carbonates alcalins et calcaires et forme des azotates de chaux et de potasse.

L'azotate d'ammoniaque qui existe en petite quantité dans l'air atmosphérique, joue aussi un rôle important dans la nitrification ; les deux

éléments de ce sel peuvent concourir à la formation du nitre. En effet, l'azotate d'ammoniaque, en présence des carbonates calcaires et magnésiens, produit par double décomposition des azotates de chaux et de magnésie et du carbonate d'ammoniaque : la base de ce dernier sel, subissant à son tour l'action oxydante de l'air en présence des corps poreux, se trouve transformée en acide azotique qui peut agir de nouveau sur les carbonates et former une nouvelle quantité de nitre. (M. Kuhlmann.)

On voit qu'il existe des relations incontestables entre trois grands phénomènes naturels, qui sont : la décomposition des matières organiques, la nitrification et la fertilisation des terres. En effet, toute matière organique que l'on abandonne à l'air se décompose complétement, l'azote qu'elle contient se dégage à l'état de carbonate d'ammoniaque, qui, se répandant d'abord dans l'air, est continuellement ramené par les pluies à la surface de la terre. Là, une partie du carbonate d'ammoniaque se trouve absorbée par la végétation, et contribue à la fertilité du sol, et l'autre se change en azotate d'ammoniaque, sous l'influence simultanée de l'oxygène de l'air, des corps poreux et des corps organiques en décomposition. L'azote des matières organiques peut donc se transformer alternativement en ammoniaque ou en acide azotique, suivant qu'il se trouve soumis à des influences hydrogénantes ou oxygénantes.

### AZOTITE DE POTASSE. $KO,AzO^3$.

Ce sel est déliquescent et cristallise difficilement ; lorsqu'on le traite par un acide, il est aussitôt décomposé, et dégage des vapeurs rutilantes.

On obtient l'azotite de potasse :

1° En mettant une dissolution concentrée de potasse en présence d'un mélange de 2 volumes de bi-oxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène ;

2° En dissolvant de l'acide hypo-azotique dans une dissolution de potasse ; il se forme ainsi un mélange d'azotate et d'azotite ;

3° En faisant passer dans de la potasse le mélange gazeux qui se dégage lorsqu'on traite l'amidon par l'acide azotique ;

4° En soumettant à une calcination ménagée l'azotate de potasse, qui perd alors 2 équivalents d'oxygène et se transforme en azotite.

---

### CHLORATE DE POTASSE. $KO,ClO^5$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO. . . . . | 588,93 | . . . . . | 38,44 |
| $ClO^5$. . . . . | 943,20 | . . . . . | 61,56 |
| | 1532,13 | | 100,00 |

Le chlorate de potasse, découvert par Berthollet, a été désigné d'abord sous le nom de *muriate suroxygéné de potasse*. Ce sel est blanc, cristallise

d'ordinaire en lames hexagonales symétriques, et plus rarement en aiguilles.

Les cristaux de chlorate de potasse sont anhydres, inaltérables à l'air. La solubilité de ce sel est représentée par les nombres suivants :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à 0° | prennent | 3,33 | de chlorate. | |
| — | à 15,37 | — | 6,03 | — | |
| — | à 24,43 | — | 8,44 | — | |
| — | à 35,02 | — | 12,05 | — | |
| — | à 49,06 | — | 18,98 | — | |
| — | à 74,89 | — | 35,40 | — | |
| — | à 104,78 | — | 60,24 | — | (GAY-LUSSAC.) |

On voit donc que le chlorate de potasse doit être considéré comme un sel peu soluble dans l'eau froide.

Le chlorate de potasse est insoluble dans l'alcool absolu.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se produit d'abord du perchlorate de potasse et du chlorure de potassium ; mais en même temps une partie du chlorate de potasse se décompose complétement en oxygène et en chlorure de potassium.

Le perchlorate de potasse qui s'est d'abord produit se décompose ensuite, sous l'influence d'une température plus élevée, en chlorure de potassium et en oxygène.

Ces différentes réactions sont représentées par les formules suivantes :

$$KO,ClO^5 = KCl + O^6;$$
$$4(KO,ClO^5) = KCl + 3(KO,ClO^7);$$
$$3(KO,ClO^7) = 3KCl + O^{24}.$$

La formation du perchlorate de potasse, dans la réaction précédente, s'annonce par la production d'un corps blanc, qui fond plus difficilement que le chlorate de potasse.

La présence de certains oxydes métalliques, tels que les oxydes de cuivre, de manganèse, facilite beaucoup la décomposition du chlorate de potasse. Sous l'influence de ces oxydes, le chlorate se décompose sans qu'il se produise la plus petite quantité de perchlorate. Aussi profite-t-on souvent de cette propriété pour préparer facilement l'oxygène.

Le chlorate de potasse, en se décomposant, donne 0,3915 de son poids d'oxygène.

Lorsqu'on chauffe le chlorate de potasse dans une cornue de verre, on trouve toujours dans le col de la cornue une matière blanche, pulvérulente, qui n'est autre que du chlorate de potasse ou du chlorure de potassium qui ont été entraînés par le dégagement rapide de l'oxygène.

Le chlorate de potasse, contenant un acide peu stable, l'acide chlorique, se décompose lui-même avec facilité, et doit être considéré comme un oxydant très énergique. La dissolution de chlorate de potasse mêlée

à une petite quantité d'acide azotique est employée pour produire un grand nombre d'oxydations.

Un mélange de 3 parties de chlorate de potasse et 1 partie de soufre ou de phosphore détone violemment par le choc. On peut aussi enflammer par une compression subite des mélanges formés par le chlorate de potasse avec le cinabre, le sulfure de potassium, le sucre, etc.

Le soufre, les corps résineux, s'enflamment lorsqu'on les mêle avec du chlorate de potasse et qu'on humecte le mélange avec de l'acide sulfurique concentré.

Les matières organiques non azotées, chauffées avec du chlorate de potasse, sont transformées complétement en eau et en acide carbonique.

Le chlorate de potasse fuse avec vivacité lorsqu'on le jette sur des charbons incandescents.

L'acide sulfurique décompose à froid le chlorate de potasse, qui prend aussitôt une teinte jaune très foncée, et dégage de l'acide hypochlorique dont l'odeur est caractéristique; cette propriété permet de reconnaître de petites quantités de chlorate de potasse.

Lorsque le chlorate de potasse est pur, sa dissolution ne précipite pas l'azotate d'argent.

**Préparation.**

Pendant longtemps on a préparé le chlorate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de carbonate ou d'hydrate de potasse :

$$6KO + 6Cl = 5KCl + KO,ClO^5.$$

On voit que, dans cette opération, le chlorate de potasse ne contient que 1/6 de la potasse employée, et que les 5/6 restant forment un produit secondaire, le chlorure de potassium, qui a peu de valeur. Aussi le prix du chlorate de potasse est-il resté pendant longtemps très élevé.

On fabrique maintenant le chlorate de potasse par un procédé plus économique.

On fait arriver un excès de chlore dans un lait de chaux, et l'on obtient ainsi de l'hypochlorite de chaux en dissolution dans l'eau.

Cette dissolution est traitée par un sel de potasse (carbonate, sulfate ou chlorure : le chlorure est employé de préférence aux deux autres). L'hypochlorite de chaux se transforme alors en chlorure de calcium et en chlorate de chaux : $6(CaO,ClO) = 4CaCl + 2(CaO,ClO^5)$. Ce dernier sel réagit sur le chlorure de potassium, et produit du chlorate de potasse peu soluble qui cristallise, et du chlorure de calcium, qui reste dans les eaux-mères : $CaO,ClO^5 + KCl = CaCl + KO,ClO^5$. Quelques cristallisations débarrassent le chlorate de potasse des sels étrangers qu'il peut retenir.

Au lieu de préparer l'hypochlorite de chaux séparément, on peut faire arriver le chlore dans un mélange de 100 parties d'eau, 300 de chaux et 154 de chlorure de potassium, qu'on maintient à une température de 60° à 100°.

On peut encore obtenir facilement le chlorate de potasse en faisant arriver un courant de chlore dans un mélange de 7,6 parties de carbonate de potasse, et 16,8 parties de chaux hydratée; il se forme du chlorate de potasse, du carbonate de chaux et du chlorure de calcium; on traite la masse par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure de calcium et le chlorate de potasse; ce dernier sel est purifié par cristallisation. (MM. Graham et Liebig.)

**Usages.**

On a essayé de faire entrer le chlorate de potasse dans la fabrication de la poudre; mais la poudre faite avec ce sel a été abandonnée, parce qu'elle s'enflamme par le choc ou le frottement et que sa fabrication présente de grands dangers. On a d'ailleurs constaté que cette poudre est brisante.

Nous avons dit qu'un mélange de chlorate de potasse et de soufre s'enflamme au contact de l'acide sulfurique monohydraté; cette propriété a été utilisée dans la fabrication des *briquets oxygénés*. Ces briquets se composent d'une petite bouteille contenant de l'amiante imbibé d'acide sulfurique concentré, et d'allumettes soufrées ordinaires dont l'extrémité est garnie d'une composition formée de 1 partie de soufre, et de 3 parties de chlorate de potasse; on introduit en outre dans la pâte un peu de sucre, de la gomme arabique, et une petite quantité de cinabre. Dès qu'on touche l'amiante avec l'allumette, la composition fixée à l'extrémité s'enflamme et la combustion se communique à l'allumette. Mais l'acide sulfurique attirant promptement l'humidité, les briquets oxygénés sont bientôt hors de service.

Le chlorate de potasse est aussi employé dans la fabrication des *allumettes chimiques*.

Ces allumettes sont des allumettes soufrées ordinaires, qui portent à leur extrémité un mélange de phosphore, de chlorate de potasse et de gomme qu'on recouvre d'un vernis qui préserve le phosphore de l'oxydation. Au lieu d'employer le soufre, on peut se servir d'un corps gras (acide stéarique) pour communiquer au bois l'inflammation de la pâte phosphorée; on évite ainsi l'odeur désagréable de l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre.

Les allumettes chimiques prennent feu par le simple frottement contre un corps dur et rugueux.

On fabrique depuis quelque temps des allumettes qui n'ont pas l'inconvénient d'éclater quand on les frotte, et de projeter des fragments enflammés qui sont souvent dangereux. Dans ces allumettes le chlorate

de potasse est remplacé par un mélange de nitre et d'acide plombique (oxyde puce de plomb). On a ainsi la composition suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Gomme arabique. . . . . | 16 | parties. |
| Phosphore. . . . . | 9 | — |
| Nitre pur. . . . . | 14 | — |
| Acide plombique. . . . . | 16 | — |

On peut, au lieu d'acide plombique, introduire dans le mélange du minium ou du peroxyde de manganèse ; la pâte placée à l'extrémité de l'allumette est recouverte d'un vernis d'acide stéarique fondu.

---

### PERCHLORATE DE POTASSE. $KO,ClO^7$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO. . . . . | 588,93 | . . . . . | 34,00 |
| $ClO^7$. . . . . | 1143,20 | . . . . . | 66,00 |
| | 1732,13 | | 100,00 |

Ce sel est blanc ; ses cristaux, petits et brillants, sont isomorphes avec ceux du permanganate de potasse. Il est peu soluble dans l'eau ; à la température de 15°, 1 partie de ce sel exige 55 parties d'eau pour se dissoudre ; aussi le peu de solubilité du perchlorate de potasse dans l'eau sert-il à caractériser les sels de potasse : nous avons dit que l'on reconnaît un sel de potasse en dissolution dans l'eau en le traitant par l'acide perchlorique qui forme en s'unissant à la potasse un précipité blanc peu soluble. Le perchlorate de potasse est insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il dégage 8 équivalents d'oxygène, et se transforme en chlorure de potassium. Il exige pour se décomposer une température plus élevée que le chlorate de potasse ; la présence des oxydes de cuivre, de manganèse, facilite sa décomposition.

Le perchlorate de potasse, traité par l'acide sulfurique concentré, se dissout sans donner à la liqueur une coloration jaune ; c'est à ce caractère que l'on reconnaît qu'il ne contient pas de chlorate de potasse.

#### Préparation.

On obtient le perchlorate de potasse :

1° En versant une dissolution d'acide perchlorique dans un sel de potasse ;

2° En traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique :

$$3(KO,ClO^5) + 2(SO^3,HO) = KO,ClO^7 + 2(KO,SO^3) + 2HO + 2ClO^4.$$

(Le comte Stadion.)

Sous l'influence de l'acide sulfurique, le chlorate de potasse prend une teinte jaune rougeâtre due à la production de l'acide hypochlorique.

Comme cette réaction dégage de la chaleur, et que l'acide hypochlorique détone violemment au-dessous de 100°, l'expérience serait dangereuse si l'on opérait sur une quantité de chlorate de potasse un peu considérable, et si l'on n'avait pas le soin d'entourer de glace le mélange, pour éviter l'élévation de température.

3° Le perchlorate de potasse s'obtient ordinairement en décomposant le chlorate de potasse par la chaleur ; on introduit dans une capsule de porcelaine ou de platine une quantité connue de chlorate de potasse qu'on maintient à une température assez élevée pour déterminer le dégagement de l'oxygène. On pèse de temps en temps la capsule, et lorsque le sel a éprouvé une perte de 8 ou 8 1/2 pour 100, on arrête la décomposition ; cette diminution de poids correspond à environ 6 litres 1/2 d'oxygène pour 100 grammes de chlorate.

Le résidu ne contient plus de chlorate de potasse, mais un mélange de chlorure de potassium et de perchlorate de potasse.

Pour séparer le chlorure de potassium du perchlorate de potasse, on reprend la masse par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser ; le perchlorate de potasse, étant beaucoup moins soluble dans l'eau froide que le chlorure de potassium, cristallise en premier lieu, tandis que le chlorure de potassium reste dans les eaux mères.

La quantité de perchlorate que l'on peut obtenir par une calcination ménagée du chlorate de potasse s'élève à 66 pour 100 du poids du chlorate soumis à la calcination. (M. Marignac.)

### CHLORITE DE POTASSE. $KO,ClO^3$.

Ce sel a été obtenu pour la première fois par M. Millon, en combinant directement l'acide chloreux $ClO^3$ avec la potasse.

Le chlorite de potasse est incolore, déliquescent, fort peu stable ; il se décompose lorsqu'on le soumet à une température de 160°, et dégage de l'oxygène.

---

### HYPOCHLORITE DE POTASSE. KO,ClO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO. . . . . | 589,93 | . . . . . | 52,02 |
| ClO. . . . . | 543,20 | . . . . . | 47,98 |
| | 1132,13 | | 100,00 |

Ce sel possède une odeur de chlore qui rappelle celle de l'acide hypochloreux. Il est très peu stable, détruit les corps organiques, et décolore toutes les matières colorantes.

On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une dissolution étendue de potasse, mais il est alors accompagé de chlorure de potassium ; ce mélange est connu sous le nom d'*eau de Javelle :*

$$2KO + 2Cl = KCl + KO,ClO.$$

On peut obtenir l'hypochlorite de potasse pur, en unissant directement l'acide hypochloreux à la potasse, ou en décomposant l'hypochlorite de chaux par le carbonate de potasse.

L'eau de Javelle est employée dans les arts pour détruire les matières colorantes.

### BROMATE DE POTASSE. $KO,BrO^5$.

Ce sel cristallise tantôt en petites écailles, tantôt en tables hexagonales; 1 partie de ce sel se dissout dans 15,2 parties d'eau à 15°; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Lorsqu'on expose le bromate de potasse à l'action de la chaleur, il décrépite fortement; vers 350° il se décompose en dégageant de l'oxygène et laisse un résidu de bromure de potassium. On l'obtient en traitant une dissolution concentrée de potasse par du brôme; il se forme du bromate de potasse, qui se dépose en cristaux incolores, et du bromure de potassium, plus soluble que le bromate, qui reste dans les eaux mères.

### IODATE DE POTASSE. $KO,IO^5$.

L'iodate neutre de potasse est blanc, peu soluble dans l'eau : 1 partie de ce sel exige 13 parties d'eau à 14° pour se dissoudre; il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il se transforme en iodure de potassium, et dégage 6 équivalents d'oxygène ; il se produit toujours en outre des traces de vapeur d'iode : l'iodate de potasse se décompose par la chaleur avec plus de difficulté que le chlorate.

On obtient l'iodate de potasse en traitant une dissolution de potasse par de l'iode; il se forme de l'iodate de potasse et de l'iodure de potassium ; l'iodate, étant beaucoup moins soluble que l'iodure, peut être séparé et ensuite purifié par cristallisation.

L'iodate de potasse peut encore se préparer en chauffant modérément un mélange d'iodure de potassium et de chlorate de potasse : $KO,ClO^5 + KI = KO,IO^5 + KCl$.

L'acide iodique se combine avec la potasse en plusieurs proportions et forme des sels acides et des sels basiques. (Sérullas, M. Millon.)

Les iodates acides de potasse ont pour formules : $KO,2IO^5$ — $KO,3IO^5$.

Le bi-iodate de potasse forme facilement des sels doubles; il s'unit au chlorure de potassium et au bisulfate de potasse.

### PERIODATE DE POTASSE. $KO,IO^7$.

Ce sel a été obtenu pour la première fois par MM. Magnus et Ammermüller en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'iodate de potasse contenant un grand excès d'alcali.

Le periodate de potasse forme dans les sels de soude un précipité de periodate de soude à peine soluble dans l'eau. Il se décompose par la chaleur en oxygène et en iodure de potassium.

---

### CYANATE DE POTASSE. KO,CyO.

| | | |
|---|---|---|
| KO . . . . . | 588,93 . . . . . | 58,08 |
| CyO = $C^2AzO$ . . . | 425,00 . . . . . | 41,92 |
| | 1013,93 | 100,00 |

Le cyanate de potasse est blanc ; sa saveur est fraîche ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il cristallise en lames minces semblables à celles du chlorate de potasse : ses cristaux sont anhydres. Il supporte une chaleur rouge sans se décomposer, lorsque la calcination est faite à l'abri du contact de l'air et de la vapeur d'eau.

Quand on le fait bouillir avec de l'eau, il se décompose, et dégage du carbonate d'ammoniaque :

$$KO,C^2AzO + 4HO = KO,CO^2 + AzH^3,HO,CO^2.$$

Le cyanate de potasse, mêlé à du sulfate d'ammoniaque, donne naissance à du sulfate de potasse et à de l'urée ; pour séparer ces deux corps, il suffit d'évaporer la liqueur à sec, et de reprendre le résidu par l'alcool, qui dissout l'urée et laisse le sulfate de potasse. (Voyez *Urée*.)

#### Préparation.

Le cyanate de potasse se produit dans plusieurs circonstances.

On le prépare facilement en chauffant au rouge naissant un mélange de cyanoferrure de potassium, de peroxyde de manganèse et de carbonate de potasse.

On mêle intimement 6 parties de cyanoferrure de potassium, préalablement déshydraté par une légère calcination, avec 2 parties de carbonate de potasse parfaitement sec et 8 parties de peroxyde de manganèse. On chauffe pendant quelque temps le mélange dans un creuset à une chaleur d'un rouge modéré, jusqu'à ce qu'une petite quantité de matière dissoute dans l'eau ne précipite plus en bleu un sel de fer au maximum. On laisse alors refroidir la masse qui est devenue noire ; on la pulvérise et on la traite par plusieurs fois son volume d'alcool bouillant à 80 centièmes ; l'alcool abandonne par le refroidissement des cristaux de cyanate de potasse. (M. Wœhler.)

Ce sel doit être desséché dans le vide et conservé dans des flacons bien secs ; sans cette précaution, le cyanate de potasse se décomposerait en produisant du carbonate d'ammoniaque.

---

## SULFATES DE POTASSE.

L'acide sulfurique forme avec la potasse plusieurs combinaisons dont les mieux connues sont le sulfate neutre de potasse $KO,SO^3$, et le sulfate acide $KO,(SO^3)^2,HO$.

### SULFATE NEUTRE DE POTASSE. $KO,SO^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO. . . . . | 588,93 | . . . . . | 54,08 |
| $SO^3$. . . . . | 500,00 | . . . . . | 45,92 |
| | 1088,93 | | 100,00 |

Ce sel est anhydre ; il cristallise en prismes à 6 faces, terminés par des pyramides hexaèdres. Ces cristaux sont durs et croquent sous la dent ; ils décrépitent fortement quand on les chauffe, mais résistent à la température la plus élevée sans se décomposer et entrent alors en fusion.

La solubilité de ce sel a été déterminée à diverses températures :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à | 0° | dissolvent | 8p.,3 | de sulfate de potasse. |
| — | à | 12,7 | — | 10p.,5 | — |
| — | à | 49 | — | 16p.,9 | — |
| — | à | 101,5 | — | 26p.,3 | — |

(Gay-Lussac.)

La solubilité du sulfate de potasse croît proportionnellement à la température. En construisant la ligne qui représente cette solubilité, on trouve qu'elle est sensiblement droite.

Le sulfate de potasse est complétement insoluble dans l'alcool ; il est également insoluble dans une dissolution concentrée de potasse.

Lorsqu'on le fond avec du sulfate de soude et qu'on dissout ensuite le mélange dans l'eau bouillante, la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux qui, en se déposant, jettent une vive lumière. Ce phénomène se présente même quelquefois dans la cristallisation du sulfate de potasse seul. Ce dégagement de lumière n'a lieu que lorsque le sulfate de potasse a été préalablement fondu ; il paraît devoir être attribué au passage du sulfate de potasse de l'état amorphe à l'état cristallin. (M. H. Rose.)

Le sulfate de potasse s'unit à 1 équivalent d'eau dans une circonstance particulière, et forme de petits cristaux prismatiques qui se décomposent au contact de l'eau bouillante, en produisant du sulfate de potasse anhydre. Ce sel hydraté prend naissance quand on expose à l'air une dissolution de sulfite et d'hyposulfite de potasse. (Pelouze.)

Le fer décompose au rouge le sulfate de potasse ; on obtient ainsi de la potasse libre, mélangée de sulfure et d'oxyde de fer. Le fer agit de la même manière sur le sulfate de soude. (M. d'Heureuse.)

L'acide chlorhydrique décompose le sulfate de potasse en formant du chlorure de potassium et du bisulfate de potasse. Quand on dissout du sulfate de potasse dans de l'acide azotique chaud et concentré, la liqueur laisse cristalliser successivement du bisulfate de potasse, de l'azotate de potasse et une combinaison représentée par $(KO,SO^3),(AzO^5,HO)$. Dans les mêmes circonstances, l'acide phosphorique hydraté produit un composé cristallisé en prismes hexagonaux $(KO,SO^3),(PhO^5,3HO)$ qui est détruit par l'eau ou par l'alcool comme le précédent. (M. Jacquelain.)

Le sulfate de potasse existe en abondance dans les sels de varech. On le trouve aussi dans les eaux de la mer.

Quand on préparait l'acide azotique en décomposant l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, on trouvait le sulfate de potasse en abondance dans le commerce. Ce sel est devenu plus rare, depuis que, dans la fabrication de l'acide azotique, on a remplacé l'azotate de potasse par l'azotate de soude.

Le sulfate de potasse est employé en médecine comme laxatif. La fabrication de l'alun et celle du nitre en consomment de grandes quantités.

---

**BISULFATE DE POTASSE.** $KO,(SO^3)^2,HO$.

| | | |
|---|---|---|
| KO. . . . . | 588,93 . . . . . | 34,61 |
| $2SO^3$. . . . . | 1000,00 . . . . . | 58,77 |
| HO. . . . . | 112,50 . . . . . | 6,62 |
| | 1701,43 | 100,00 |

Ce sel peut être obtenu anhydre ou hydraté.

Pour obtenir le bisulfate de potasse hydraté $KO,(SO^3)^2,HO$, on doit chauffer 2 parties de sulfate neutre de potasse avec 1 partie d'acide sulfurique monohydraté ; le mélange entre en fusion, et l'on arrête la calcination lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique. En reprenant la masse par l'eau bouillante, le bisulfate de potasse se dépose par le refroidissement sous la forme de prismes incolores.

La saveur du bisulfate de potasse est très acide ; ce sel rougit fortement la teinture de tournesol ; il entre facilement en fusion et devient ainsi très liquide ; il se dissout dans 2 parties d'eau froide et dans 1 partie d'eau bouillante ; ses cristaux, exposés à l'air, s'effleurissent à la surface. Sa dissolution, traitée par l'alcool, est décomposée en sulfate neutre de potasse qui se précipite et en acide sulfurique.

Le bisulfate de potasse se décompose vers 600° en acide sulfureux mêlé d'acide sulfurique, en oxygène et en sulfate neutre de potasse. Cette propriété du bisulfate de potasse est utilisée dans certaines analyses minérales : on conçoit en effet que certains corps, qui ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique monohydraté dont l'action ne peut s'exercer au

delà de 325°, puisque c'est à ce point que l'acide sulfurique monohydraté entre en ébullition, se trouvent au contraire attaqués lorsqu'on les calcine avec le bisulfate de potasse, qui ne dégage l'acide sulfurique ou ses éléments que vers 600°.

On peut obtenir le bisulfate de potasse anhydre en faisant dissoudre le sulfate neutre de potasse dans l'eau, et en ajoutant à la dissolution 2 équivalents d'acide sulfurique monohydraté. Le bisulfate de potasse anhydre cristallise en aiguilles prismatiques ; lorsqu'on l'expose à l'air humide, il se transforme peu à peu en bisulfate de potasse hydraté. (M. Jacquelain.)

Le bisulfate de potasse peut s'unir au sulfate neutre en plusieurs proportions. (MM. Mitscherlich, Jacquelain, Philips.)

---

### SULFITE DE POTASSE. $KO,SO^2$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO. . . . . | 588,93 | . . . . . | 59,56 |
| $SO^2$. . . . . | 400,00 | . . . . . | 40,44 |
| | 988,93 | | 100,00 |

On obtient le sulfite de potasse en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de potasse libre ou carbonatée.

Ce sel est blanc ; il décrépite quand on le chauffe ; exposé à l'air, il absorbe de l'oxygène et se transforme en sulfate. Il est très soluble dans l'eau et se dissout dans son poids d'eau froide. L'alcool le précipite de cette dissolution.

Le sulfite de potasse peut se combiner avec 2 équivalents d'eau, il cristallise alors en octaèdres à base rhomboïdale.

### BISULFITE DE POTASSE. $KO,2SO^2$.

Le bisulfite de potasse peut être anhydre ou hydraté. Ce sel cristallise plus facilement que le sulfite neutre ; il ne rougit pas le tournesol. Il dégage lentement de l'acide sulfureux au contact de l'air. Il est peu soluble dans l'alcool et complétement insoluble dans l'éther.

On obtient le bisulfite de potasse anhydre en traitant une dissolution de carbonate de potasse par un grand excès d'acide sulfureux. Ce sel est décomposé par la calcination, en soufre, acide sulfureux et sulfate de potasse :

$$(KO,2SO^2)^2 = (KO,SO^3)^2 + S + SO^2.$$

---

### HYPOSULFITE DE POTASSE. $(KO,S^2O^2)^3,HO$.

| | | |
|---|---|---|
| KO. . . . . | 588,93 . . . . . | 49,50 |
| $S^2O^2$ . . . . . | 600,00 . . . . . | 50,50 |
| | 1188,93 | 100,00 |

Ce sel ne contient que 1/3 d'équivalent d'eau de cristallisation ; sa formule paraît donc être $(KO,S^2O^2)^3,HO$ (M. Rammelsberg). On peut l'obtenir en cristaux volumineux qui sont déliquescents et insolubles dans l'alcool ; il présente beaucoup d'analogie avec l'hyposulfite de soude, dont les propriétés seront décrites plus loin avec détail.

---

## CARBONATES DE POTASSE.

L'acide carbonique peut se combiner avec la potasse en trois proportions pour former : le carbonate neutre de potasse, $KO,CO^2$ ; le sesquicarbonate de potasse, $2KO,3CO^2$ ; le bicarbonate de potasse, $KO,2CO^2$.

### CARBONATE NEUTRE DE POTASSE. $KO,CO^2$.

| | | |
|---|---|---|
| KO. . . . . | 588,93 . . . . . | 68,16 |
| $CO^2$. . . . . | 275,00 . . . . . | 31,84 |
| | 863,93 | 100,00 |

On désigne souvent ce sel dans le commerce sous les noms d'*alcali végétal*, *sel de tartre*, *alcali dulcifié*, ou simplement de *potasse*.

#### Propriétés.

Le carbonate neutre de potasse a une saveur âcre et légèrement caustique ; sa réaction est alcaline. Il est très soluble dans l'eau et déliquescent; l'eau en dissout à la température ordinaire un poids égal au sien. Il est insoluble dans l'alcool. Il cristallise en tables rhomboïdales qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Le carbonate neutre de potasse est fusible à une température rouge, et indécomposable par la chaleur seule ; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la vapeur d'eau, il est décomposé et se transforme en hydrate de potasse.

Le charbon agit sur le carbonate de potasse à une température très élevée, et donne naissance à du potassium ; c'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du potassium par le procédé de M. Brunner.

La chaux, en présence d'une petite quantité d'eau, transforme le car-

bonate de potasse en hydrate de potasse. Dans une liqueur étendue, la réaction inverse a lieu.

**Préparation.**

Les végétaux contiennent de la potasse unie à divers acides organiques, tels que les acides acétique, malique, oxalique, tartrique, etc. Lorsqu'on soumet à la calcination ces différents sels, on les transforme en carbonate de potasse; aussi les cendres des végétaux contiennent-elles du carbonate de potasse.

On donne le nom de *potasse du commerce* à la partie soluble des cendres que l'on a évaporée à siccité.

Le carbonate de potasse provenant du lessivage des cendres n'est pas pur; il est toujours mélangé à différents sels solubles, tels que le sulfate, le chlorure et le silicate potassiques.

La quantité de carbonate de potasse réelle contenue dans les potasses du commerce varie avec les essences de bois qui ont servi à préparer les cendres (voyez *Potasse*). La potasse la plus pure est celle qui provient des cendres de bouleau, et la moins pure est celle du pin (M. Berthier).

On peut dire que 100 kilogrammes de cendres donnent ordinairement 10 kilogrammes environ d'un résidu soluble qui porte le nom de *salin*.

Les sels qui accompagnent le carbonate de potasse étant beaucoup moins solubles que ce dernier sel, on purifie souvent les salins en les traitant par leur poids d'eau froide, qui dissout le carbonate de potasse et laisse en grande partie les sels étrangers. La dissolution, évaporée à sec, donne du carbonate de potasse plus pur que le salin.

Le salin est ordinairement coloré en brun par des matières organiques; lorsqu'il a été calciné au contact de l'air, il devient blanc, et on lui donne le nom de *potasse perlasse*.

Les potasses portent dans le commerce des noms qui rappellent leur origine. On distingue les potasses d'*Amérique*, de *Russie*, des *Vosges*, de *Trèves*, etc.

On prépare le carbonate de potasse parfaitement pur par l'un des procédés suivants :

1° On trouve dans le commerce du bicarbonate de potasse, que l'on peut facilement purifier par cristallisation ; en soumettant ce sel à une légère calcination dans un creuset de platine, on le transforme en carbonate neutre de potasse.

2° On peut obtenir encore du carbonate de potasse pur, en soumettant à la calcination de la crème de tartre (bitartrate de potasse). La potasse ainsi préparée porte le nom de *potasse du tartre*.

Le carbonate neutre de potasse s'obtient aussi en calcinant un mélange de bitartrate et d'azotate de potasse. Le produit de la calcination

jouit de propriétés différentes suivant les proportions de tartrate de potasse et de nitre qui ont été employées.

On donne le nom de *flux noir* au produit de la calcination d'un mélange de poids égaux de crème de tartre et d'azotate de potasse. Le flux noir contient toujours un excès de charbon qui n'a pas été brûlé : il est employé dans les essais par la voie sèche comme réductif et comme fondant.

Le *flux blanc* s'obtient en calcinant 1 partie de crème de tartre et 2 parties d'azotate de potasse. Il n'agit que comme fondant et non comme réductif, parce qu'il ne contient pas de charbon libre.

3° Le bi-oxalate de potasse (sel d'oseille), purifié par plusieurs cristallisations et décomposé par la chaleur, donne aussi du carbonate de potasse pur.

### Usages.

Le carbonate neutre de potasse est surtout employé dans la fabrication des savons mous, dans celles du cristal et du bleu de Prusse. Il sert aussi quelquefois à transformer en azotate de potasse les azotates de chaux et de magnésie contenus dans les matériaux salpêtrés.

---

## BICARBONATE DE POTASSE. $KO,(CO^2)^2,HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO | 588,93 | | 51,71 |
| $2CO^2$ | 550,00 | | 48,29 |
| | 1138,93 | | 100,00 |

Le bicarbonate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent 1 équivalent d'eau ; sa réaction est alcaline. Chauffé à 100°, il perd son eau et son acide carbonique, et se transforme en carbonate neutre. Il est inaltérable à l'air et beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate neutre de potasse.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à 0° | dissolvent | 19,61 | parties de bicarbonate de potasse. |
| — | à 10° | — | 23,23 | — |
| — | à 20° | — | 26,91 | — |
| — | à 50° | — | 37,92 | — |
| — | à 60° | — | 41,35 | — |
| — | à 70° | — | 45,24 | — |

(M. Poggiale.)

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, on le transforme d'abord en sesquicarbonate, et ensuite en carbonate neutre. Toutefois cette décomposition s'effectue avec assez de lenteur pour qu'on puisse purifier le bicarbonate de potasse, sans perte considérable, en le laissant se déposer

d'une dissolution bouillante. La dissolution du bicarbonate de potasse ne doit jamais être faite dans un vase de fer, attendu qu'une certaine quantité de fer entrerait en dissolution et colorerait le sel en jaune.

Le bicarbonate de potasse ne se dissout que dans 1200 fois son poids d'alcool bouillant.

Les sels de magnésie, qui sont immédiatement précipités par le carbonate neutre de potasse, ne sont pas troublés par le bicarbonate : cette propriété permet de distinguer facilement ces deux sels l'un de l'autre.

Quand on fait agir le bicarbonate de potasse sur une dissolution saline, on obtient ordinairement un carbonate double. Le bicarbonate d'ammoniaque se comporte en général de la même manière que le bicarbonate de potasse. Mais le bicarbonate de soude produit avec les sels métalliques des carbonates qui sont le plus souvent cristallisés et qui ne contiennent pas de carbonate de soude. (M. H. Deville.)

### Préparation.

Pour obtenir le bicarbonate de potasse, on dissout 1 partie de carbonate de potasse du commerce dans 4 à 5 parties d'eau, et l'on fait passer dans la dissolution de l'acide carbonique jusqu'à refus. Il se dépose bientôt des cristaux de bicarbonate qu'on lave avec de petites quantités d'eau froide. Il arrive souvent que l'acide carbonique, avant de former des cristaux de bicarbonate dans une dissolution de carbonate de potasse du commerce, y détermine d'abord un précipité floconneux d'alumine ou de silice ; on doit alors filtrer la liqueur avant de continuer le dégagement d'acide carbonique.

On peut employer dans cette préparation l'acide carbonique provenant de la décomposition d'un carbonate par un acide, ou bien l'acide carbonique qui se dégage des eaux gazeuses, ou même celui qui provient de la fermentation alcoolique.

On obtient avec la plus grande facilité le bicarbonate de potasse en soumettant à l'action de l'acide carbonique le carbonate neutre de potasse mêlé de charbon qui se forme dans la calcination de la crème de tartre et qu'on humecte d'une petite quantité d'eau : la présence du charbon et de l'eau facilite l'absorption de l'acide carbonique. Le bicarbonate mêlé de charbon est traité par l'eau bouillante qui le dissout, et le laisse déposer en cristaux par le refroidissement. (M. Wœhler.)

### Usages.

Le bicarbonate de potasse est employé dans le traitement de la goutte et de la gravelle.

### SESQUICARBONATE DE POTASSE. $(KO)^2,(CO^2)^3$.

On prépare ce sel en faisant bouillir pendant quelque temps une dissolution de bicarbonate de potasse, ou en dissolvant dans l'eau 100 parties de carbonate neutre, et 131 parties de bicarbonate, et faisant cristalliser la liqueur. 100 parties d'eau à 0° dissolvent 85,86 parties du sel préparé par la première méthode et 282,46 parties à la température de 60°; l'autre sel possède une solubilité toute différente. (M. Poggiale )

Le sesquicarbonate de potasse présente des caractères qui rappellent à la fois les propriétés du carbonate neutre et celles du bicarbonate de potasse.

---

## ALCALIMÉTRIE.

On donne le nom d'*alcalimétrie* à l'ensemble des opérations analytiques qui ont pour but de déterminer la quantité réelle d'alcali contenue dans les carbonates de potasse et de soude du commerce.

Ces sels ne sont presque jamais purs. Ils renferment ordinairement des matières insolubles, de l'eau, des chlorures et des sulfates. Dans la plupart des cas, le seul corps important à doser dans la potasse ou la soude du commerce est l'alcali libre ou carbonaté : les autres matières ont ordinairement peu de valeur, et l'on ne cherche pas à en évaluer la proportion dans les essais alcalimétriques.

Le principe de l'alcalimétrie est fort simple. Étant donnée une dissolution étendue d'alcali libre, de carbonate et de sulfate de potasse ou de soude, et de chlorure de potassium ou de sodium, on ajoute à ce mélange un acide étendu, par exemple de l'acide sulfurique faible. Cet acide porte uniquement son action sur l'alcali libre ou carbonaté : tant que l'acide n'est pas en assez grande quantité pour produire un sulfate neutre, la liqueur possède une réaction alcaline; lorsque la base est saturée, la liqueur devient neutre aux réactifs colorés; mais pour peu qu'on dépasse le terme de saturation, et que l'on ajoute une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle qu'il faut employer pour produire le sel neutre $MO,SO^3$, la liqueur rougit le tournesol. Ce caractère permet de saisir le moment où la saturation est terminée.

Si la potasse que l'on veut analyser, au lieu d'être un carbonate impur, était de la potasse absolument pure KO, l'expérience prouve que pour neutraliser $4^{gr.},807$ de cette potasse, il faudrait employer exactement 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté $SO^3,HO$. Ces nombres résultent de la proportion suivante :

$$SO^3,HO : KO :: 5 : x, \quad \text{ou } 612,56 : 588,93 :: 5 : x;$$
$$\text{d'où } x = 4,807.$$

La potasse et l'acide sulfurique se trouveraient alors dans le rapport d'équivalents égaux, et leurs propriétés alcalines et acides disparaîtraient complétement.

Supposons que l'on opère sur $4^{gr.},807$ d'une potasse contenant de l'eau, de l'acide carbonique, du chlorure de potassium et du sulfate de potasse (tel est le cas de la potasse du commerce); il est évident que si, pour la neutraliser, au lieu de 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté, on n'emploie que $2^{gr.},5$ d'acide, c'est que cette potasse contient 50 pour 100 de potasse pure KO et 50 pour 100 de corps étrangers. Si 1 gramme d'acide suffit à la neutralisation de $4^{gr.},807$ d'une autre potasse, c'est que cette potasse contient 20 pour 100 d'alcali réel, et 80 centièmes de matières étrangères.

On voit que, dans les essais alcalimétriques on apprécie la quantité du carbonate alcalin contenu dans un mélange salin, en déterminant la proportion d'acide sulfurique qu'il faut employer pour opérer la transformation du carbonate alcalin en sulfate neutre.

Richter déterminait, au moyen de la balance, la quantité d'acide sulfurique qu'il fallait employer pour opérer la saturation ; mais l'opération était longue, et présentait toutes les difficultés d'une analyse ordinaire.

Vauquelin appréciait la richesse d'une potasse en la neutralisant par de l'acide azotique d'une densité connue : la force de cet acide azotique était établie en déterminant, par une expérience préalable, la quantité qui était nécessaire pour saturer un certain poids de potasse à l'alcool.

Descroizilles introduisit un grand perfectionnement dans les analyses alcalimétriques, et les rendit véritablement pratiques, en substituant les mesures aux pesées ; il proposa le premier de déterminer la proportion d'acide sulfurique, en mesurant le volume de cet acide qu'il fallait employer pour opérer la saturation, au lieu de le peser comme on l'avait fait avant lui.

Enfin Gay-Lussac, conservant le principe de Descroizilles, apporta de nouveaux perfectionnements dans les analyses alcalimétriques, et les rendit à la fois faciles et exactes. Nous emprunterons au travail de Gay-Lussac les détails suivants.

Au lieu de peser $4^{gr.},807$ de la potasse à essayer, on en pèse $48^{gr.},07$, c'est-à-dire dix fois plus ; on la dissout dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe 1/2 litre ou 500 centimètres cubes, et, au moyen d'une pipette de 50 centimètres cubes, on en prélève la dixième partie, qui contient par conséquent $4^{gr.},807$ de la potasse à essayer, et on la porte dans le vase où la neutralisation doit être faite.

On peut donc faire ainsi dix analyses avec un seul échantillon : au lieu d'employer, pour la saturation, de l'acide sulfurique concentré, on se sert d'acide étendu. L'acide dont Descroizilles a proposé le premier

l'emploi, et qui a été conservé par Gay-Lussac, est préparé avec 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté dissous dans une quantité d'eau telle, que le mélange occupe à la température de + 15° un volume de 50 centimètres cubes.

Pour préparer une certaine quantité de cet acide faible, qu'on appelle *acide sulfurique normal*, on dissout 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans une quantité d'eau suffisante pour compléter le volume de 1 litre. Cette liqueur contient, comme on le voit, l'acide sulfurique et l'eau dans le même rapport que l'acide de Descroizilles. Le petit ballon de verre A (pl. XX, fig. 2) contient 100 grammes d'acide sulfurique concentré, quand on le remplit jusqu'au trait BC; il sert à préparer l'acide normal.

Pour apprécier le volume d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la potasse, on introduit l'acide sulfurique normal dans une burette graduée qui porte le nom de *burette alcalimétrique*.

La burette alcalimétrique de Gay-Lussac est divisée en demi-centimètres cubes. 100 divisions de cette burette contiennent donc une quantité d'acide normal qui correspond à 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Il est donc évident qu'une potasse essayée sous le poids de $4^{gr.},807$, qui emploierait pour sa neutralisation les 100 divisions d'acide sulfurique normal contenues dans la burette, serait de la potasse absolument pure KO, et qu'une autre potasse qui n'exigerait que 60 divisions d'acide normal contiendrait seulement 60 pour 100 de son poids de potasse réelle. Le nombre des divisions ou degrés de la burette alcalimétrique exprime donc le *titre pondéral* de l'alcali soumis à l'expérience : 60 divisions de la burette indiquent que la potasse essayée contient par quintal métrique 60 kilogrammes de potasse pure.

Il ne faut pas confondre le titre pondéral avec le *degré alcalimétrique* d'un alcali. Le *degré alcalimétrique de Descroizilles* n'a pas la même valeur que le degré centésimal : dans le procédé de Descroizilles, au lieu d'opérer dans chaque essai sur $4^{gr.},807$ de potasse, on opérait sur 5 grammes, et le degré alcalimétrique était le nombre des divisions d'acide sulfurique normal qu'il fallait employer à leur neutralisation. Quand on dit qu'un alcali est à 60 degrés alcalimétriques, cela signifie que 100 kilogrammes de cet alcali contiennent en potasse une quantité pouvant saturer 60 kilogrammes d'acide sulfurique concentré.

## DÉTERMINATION DU TITRE PONDÉRAL D'UNE POTASSE.

Pour déterminer le titre pondéral d'une potasse, on prélève plusieurs échantillons de la potasse à essayer ; ces échantillons sont mêlés ensemble, réduits en poudre, et l'on en pèse $48^{gr.},07$. Cette quantité est introduite dans une éprouvette à pied I (pl. XX, fig. 6) qui contient

1/2 litre jusqu'au trait JK ; on y verse 3 ou 4 décilitres d'eau, et l'on facilite la dissolution du sel en l'écrasant avec l'agitateur L (pl. XX, fig. 5). Lorsque la dissolution est faite, l'agitateur est lavé avec soin, et l'on complète le 1/2 litre en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la surface du liquide affleure le trait JK.

On prend la dixième partie de la dissolution précédente, au moyen de la pipette M (pl. XX, fig. 3) qui contient 50 centimètres cubes jusqu'au trait NO. On vide la pipette dans le vase P (pl. XX, fig. 4); on le place sur une feuille de papier blanc, afin d'apprécier facilement les changements de couleur que doit éprouvér la teinture de tournesol qui a été ajoutée dans la dissolution alcaline, de manière à la teindre légèrement en bleu.

Cette opération préliminaire étant terminée, on remplit la burette H jusqu'à son zéro, avec de l'acide sulfurique normal, et l'on verse peu à peu cet acide dans le vase P, auquel on imprime un mouvement gyratoire.

La teinture de tournesol ne change pas d'abord de couleur, et l'acide carbonique ne se dégage pas, parce que cet acide se porte sur le carbonate de potasse qui n'a pas encore été décomposé et produit du bicarbonate de potasse. Mais lorsque la moitié de la saturation est effectuée, et qu'elle est arrivée aux 11/20$^{es}$ environ, l'acide carbonique commence à se dégager et la liqueur prend une teinte d'un *rouge vineux* due à l'acide carbonique. On continue alors à ajouter l'acide normal, sans cesser d'agiter la liqueur; on essaie de temps en temps sa réaction en y plongeant une baguette de verre et en faisant avec cette baguette un trait sur un papier bleu de tournesol. Tant que la marque laissée sur le papier ne se colore pas en rouge d'*une manière permanente*, c'est que la réaction acide est due à l'acide carbonique, et qu'il reste encore du carbonate à décomposer ; mais lorsque la liqueur prend la teinte *pelure d'oignon*, et que le trait rouge fait sur le papier devient *persistant*, l'opération peut être considérée comme terminée.

On lit alors sur la burette le nombre de divisions employées pour obtenir la saturation : s'il a fallu, par exemple, 55 divisions, c'est que la potasse contient les 55 centièmes de son poids d'*alcali réel*.

Ordinairement, on ne se contente pas d'un seul essai : on en fait deux ou trois ; le premier sert à indiquer approximativement la limite de la saturation qu'on atteint avec plus d'exactitude en répétant l'expérience. Cette analyse ne demande que quelques minutes et donne à 4 ou 5 millièmes près le titre réel d'un alcali.

Si l'on veut rendre les analyses alcalimétriques très exactes, il est indispensable de faire éprouver au titre observé une légère correction.

Pour reconnaître le moment où le carbonate de potasse est complétement décomposé, on est obligé d'ajouter un léger excès d'acide sulfu-

rique, afin de donner à la liqueur une teinte pelure d'oignon; le titre obtenu est donc toujours trop fort : pour le rendre exact, il faut déterminer la quantité d'acide sulfurique qui a été ajoutée en excès.

Supposons que, la dissolution étant neutre, on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique en excès, afin d'obtenir une liqueur qui produise sur le papier de tournesol des traits rouges persistants; pour déterminer la valeur de ces deux gouttes, et les retrancher de l'indication donnée par la burette, on examine combien il faut de gouttes d'acide normal pour remplir une division de la burette, et l'on calcule la fraction de centimètre cube que représentent les deux gouttes d'acide employées pour rendre la teinte rouge persistante. Si, par exemple, chaque 1/2 centimètre cube ou chaque grande division de la burette correspond à 10 gouttes, dans l'exemple que nous avons choisi, il faudra retrancher 2 dixièmes de division pour obtenir le titre réel.

Le titre, au lieu d'être 55, sera $55 - 0,2 = 54,8$.

La potasse contiendra donc 54,8 pour 100 de son poids d'alcali réel, ou 548 kilogrammes par tonne.

## DÉTERMINATION DU TITRE PONDÉRAL D'UNE SOUDE.

Le carbonate de soude du commerce n'a de valeur que par la soude qu'il contient à l'état de carbonate ou à l'état caustique. On en détermine le titre par une méthode entièrement semblable à celle qui a été décrite pour la potasse; seulement, comme l'équivalent de la soude est plus léger que celui de la potasse, il faut moins de soude pour saturer la même quantité d'acide, et au lieu d'opérer sur $4^{gr.},807$, on n'emploie que $3^{gr.},185$ de la soude à analyser.

Si cette quantité représentait de la soude pure, elle exigerait pour sa saturation 5 grammes d'acide sulfurique concentré ou 100 demi-centimètres cubes d'acide sulfurique normal (100 divisions de la burette alcalimétrique de Gay-Lussac).

Pour faire l'analyse d'une soude du commerce, on dissout $31^{gr.},850$ de la soude à essayer dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe un volume de 500 centimètres cubes. On prend 50 centimètres cubes de cette liqueur avec la pipette M, et l'on opère la saturation en suivant les précautions indiquées précédemment. S'il faut pour la neutralisation 40 divisions de la burette H, c'est que la soude essayée contient les 40 centièmes de son poids de soude pure NaO.

La soude du commerce est quelquefois mélangée à des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites, qui, se trouvant décomposés par l'acide sulfurique comme les carbonates, neutralisent une certaine quantité d'acide et rendent l'analyse inexacte. Dans l'essai d'une soude contenant des sulfures, il est indispensable de transformer ces composés en sulfates en

calcinant la soude avec quelques centièmes de chlorate de potasse. (Gay-Lussac et Welter.)

La soude artificielle du commerce contient assez souvent de la soude caustique; on peut en apprécier la proportion d'une manière suffisamment exacte au moyen du procédé suivant. On décompose la soude, que nous supposons plus ou moins caustique, par un excès de chlorure de baryum. Le carbonate alcalin produit du carbonate de baryte, tandis que la soude libre forme avec le chlorure de baryum une quantité de baryte libre qui est proportionnelle à son poids.

On jette la liqueur sur un filtre qui retient le carbonate de baryte produit par le carbonate de soude. On lave le précipité et l'on fait passer dans les liqueurs, réunies aux eaux de lavage, un courant d'acide carbonique. Le poids de carbonate de baryte obtenu en second lieu indique la proportion de soude libre renfermée dans le carbonate de soude essayé. (M. Barreswil.)

## ESSAI DES CENDRES.

Nous décrirons l'essai des cendres, comme exemple d'une analyse faite sur une matière très pauvre en alcali, et contenant une grande quantité de matières terreuses.

On pèse 48gr.,07 de cendres; on les fait bouillir pendant quelques minutes avec 7 à 8 fois leur poids d'eau commune, on jette le mélange sur un filtre où l'on achève de le laver avec de l'eau bouillante; on laisse égoutter le filtre; et lorsque la liqueur filtrée est refroidie, on y ajoute de l'eau, de manière à obtenir exactement un demi-litre de dissolution alcaline.

Pour faire l'analyse alcalimétrique de cette liqueur, qui est très faible, au lieu d'en prendre une seule pipette comme pour les essais ordinaires, on opère sur le contenu de 2 ou 3 pipettes à la fois. La saturation se fait à la manière ordinaire; on divise par 2 ou par 3 le nombre de divisions de la burette qui représente le volume d'acide normal employé à la saturation, et le quotient indique le titre pondéral de la cendre soumise à l'expérience. S'il a fallu, par exemple, 9 divisions d'acide sulfurique normal pour neutraliser 3 pipettes de la liqueur alcaline, on doit conclure que la cendre contient 9/3 ou 3 centièmes de son poids de potasse supposée pure et anhydre.

La cendre d'un végétal ne pourrait pas être soumise directement à l'action de l'acide normal, parce qu'elle renferme toujours du carbonate de chaux qui saturerait une proportion correspondante d'acide sulfurique: aussi l'analyse alcalimétrique ne doit-elle être faite que sur la partie soluble de la cendre.

## TITRE D'UNE DISSOLUTION DE POTASSE OU DE SOUDE.

On remplit la pipette ordinaire avec la dissolution de potasse ou de soude qu'il s'agit d'analyser, et l'on sature cette dissolution par l'acide sulfurique normal. Supposons qu'il faille employer 30 divisions de la burette pour opérer la saturation; on détermine la quantité de potasse correspondante au moyen de la proportion suivante :

$$100 : 4{,}807 :: 30 : x;$$
$$x = 1{,}442.$$

Ainsi 50 centimètres cubes de la dissolution alcaline contiennent $1^{gr.},442$ de potasse; un litre en contiendra vingt fois plus, c'est-à-dire $28^{gr.},840$.

---

### Dosage du sulfate de potasse contenu dans une potasse du commerce.

Cette analyse présente de l'intérêt; car, dans plusieurs industries, comme celles du salpêtrier, du fabricant d'alun, etc., on peut remplacer la potasse par son sulfate. On sait du reste que le sulfate de potasse existe en proportions souvent considérables dans le carbonate de potasse du commerce.

Nous indiquerons donc ici le mode d'analyse proposé par Gay-Lussac pour la détermination du sulfate de potasse contenu dans les potasses ordinaires.

On pèse $248^{gr.},435$ de chlorure de baryum séché à l'air; on les dissout dans une quantité d'eau distillée telle que la dissolution occupe exactement le volume d'un litre.

Cette liqueur porte le nom de *chlorure de baryum normal;* sa composition est telle qu'elle précipite exactement son propre volume d'acide sulfurique normal; le volume de la liqueur que l'on emploiera pour précipiter $4^{gr.},807$ de potasse du commerce exprimera donc le nombre de kilogrammes de potasse pure contenue à l'état de sulfate dans un quintal métrique de cette potasse.

S'il a fallu employer, par exemple, 20 divisions de la burette pour précipiter exactement $4^{gr.},807$ de la potasse à analyser, c'est que cette potasse contient 20 centièmes de potasse KO à l'état de sulfate de potasse $KO,SO^3$; pour déterminer par le calcul combien ces 20 parties de potasse doivent former de sulfate de potasse, on posera la proportion suivante :

$$\underbrace{588{,}93}_{\text{Potasse.}} : \underbrace{1088{,}93}_{\text{Sulfate de potasse.}} :: 20 : x; \quad x = 36{,}97.$$

La potasse essayée contiendra donc 36,97 pour 100 de sulfate de potasse.

On reconnaît, à l'aide de décantations et de filtrations répétées, le terme de la précipitation du sulfate de potasse par le chlorure de baryum.

Avant de verser le chlorure de baryum normal dans la dissolution de potasse, il faut décomposer par un acide tout le carbonate qu'elle contient ; sans cette précaution une partie du chlorure de baryum serait précipitée à l'état de carbonate de baryte, et l'analyse serait inexacte. On emploie pour cette décomposition un léger excès d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique.

### Analyse d'un mélange de carbonate de potasse, de sulfate de potasse et de chlorure de potassium.

Les deux premiers sels sont dosés l'un par l'acide sulfurique normal, l'autre par le chlorure de baryum normal, comme il vient d'être dit. Quant au chlorure de potassium, on peut facilement en déterminer la proportion avec une dissolution titrée d'azotate d'argent ; on opère sur un poids connu de la potasse à essayer que l'on sature préalablement avec de l'acide azotique.

### Analyse de l'azotate de potasse ou de l'azotate de soude.

Pour analyser l'azotate de potasse, on en pèse $4^{gr},807$ que l'on mêle avec la moitié de leur poids de charbon de bois et 4 à 5 parties d'une matière inerte, comme le sel marin ; la présence de ce corps s'oppose à une réaction trop vive du charbon sur le nitre, qui occasionnerait une perte de matière. Après avoir calciné le mélange jusqu'au rouge dans une cuiller à projection, on obtient un résidu formé de carbonate de potasse et de chlorure de sodium : on le laisse refroidir, on le dissout dans l'eau et on le neutralise par l'acide sulfurique normal. Le nombre de divisions de cet acide employé pour la saturation indique le nombre même de centièmes de potasse pure et anhydre qui se trouve dans le nitre soumis à l'analyse. Il ne reste plus qu'à chercher à quelle quantité de nitre correspond la proportion de potasse que l'on a trouvée. Supposons qu'il ait fallu 40 divisions d'acide normal, nous établirons la proportion :

$$\underbrace{588{,}93}_{\text{Potasse.}} : \underbrace{1263{,}93}_{\text{Azotate de potasse.}} :: 40 : x ; \quad x = 85{,}84.$$

Le nitre essayé contient donc 85,84 d'azotate de potasse pur ; le complément à 100 consiste en matières étrangères qui sont ordinairement de l'eau, du chlorure de potassium et du chlorure de sodium.

Le nitre cubique ou azotate de soude, qui vient du Pérou, et dont les fabriques de produits chimiques font maintenant un grand usage, peut

être analysé comme l'azotate de potasse : on opère sur $3^{gr.},185$ de ce sel.

Les azotates peuvent être analysés avec plus d'exactitude par une autre méthode qui a été indiquée en traitant de l'azotate de potasse.

**Analyse d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude.**

On transforme ces deux sels en chlorures au moyen de l'acide chlorhydrique, et l'on chasse l'excès d'acide par la calcination. On prend 50 grammes du mélange, que l'on fait dissoudre dans l'eau et que l'on analyse en déterminant l'abaissement de température qu'il produit en se dissolvant dans l'eau. (Voy. *Chlorure de potassium.*) Supposons que l'on trouve ainsi dans 100 parties du mélange 45 de chlorure de potassium et 55 de sel marin. On transforme ces chlorures en carbonates au moyen des proportions suivantes :

$$KCl : KO,CO^2 :: 45 : x;$$
$$NaCl : NaO,CO^2 :: 55 : y.$$

En substituant aux formules les poids équivalents, on a :

$$\underbrace{932,13}_{\text{Chlorure de potassium.}} : \underbrace{863,93}_{\text{Carbonate de potasse.}} :: 45 : x; \quad x = 41,7.$$

$$\underbrace{730,37}_{\text{Chlorure de sodium.}} : \underbrace{662,17}_{\text{Carbonate de soude.}} :: 55 : y; \quad y = 58,3.$$

Le mélange soumis à l'analyse est donc formé de 41,7 de carbonate de potasse et de 58,3 de carbonate de soude.

**Analyse d'un mélange de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de sel marin (sel de varech).**

Cette analyse est intéressante au point de vue théorique; elle peut d'ailleurs trouver une application utile dans l'essai des sels de varech, qui, à part deux ou trois centièmes de carbonate de soude et quelques millièmes d'iodures, de bromures et d'hyposulfites alcalins, sont formés principalement de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de sel marin.

On pèse $48^{gr.},07$ de sel de varech, on les dissout dans de l'eau de manière à obtenir un demi-litre de liqueur ; on en prend avec une pipette la dixième partie, ou 50 centimètres cubes, qu'on introduit dans un vase à précipiter, et l'on sursature la dissolution par quelques gouttes d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de baryum normal versé dans cette liqueur avec une burette graduée indique le titre de cette dissolution en sulfate de potasse :

si l'on a employé 12 divisions de chlorure de baryum normal, le sel de varech contient 12 pour 100 de potasse à l'état de sulfate, ou 22,19 pour 100 de sulfate de potasse.

Pour doser les chlorures de potassium et de sodium, on prend 55 à 60 grammes de sel de varech qu'on dissout dans l'eau et qu'on précipite exactement par une dissolution de chlorure de baryum. Le sel de baryte n'exerce aucune action sur le chlorure de potassium et sur le sel marin, mais convertit en chlorure de potassium tout le sulfate de potasse : $BaCl + KO,SO^3 = BaO,SO^3 + KCl$.

La liqueur est séparée du précipité par la filtration et évaporée à siccité; le résidu, refroidi et pulvérisé, ne consiste plus qu'en un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium ; on l'analyse par la méthode précédemment décrite. Soit 45 pour 100 la proportion du chlorure de potassium, celle du chlorure de sodium sera par conséquent 55 pour 100. Mais ces deux quantités doivent subir une réduction, parce que les 22,19 parties de sulfate de potasse, en se changeant en chlorure, n'ont donné que 18,97 parties de chlorure de potassium. Cette perte de poids de $22,19 - 18,97 = 3,22$ est donc la perte qu'éprouvent 100 parties de sel de varech lorsqu'on transforme en chlorure de potassium le sulfate de potasse qui s'y trouve. Ces 100 parties se trouvent ainsi ramenées à 96,78. Il faudra donc réduire dans le rapport de 100 à 96,78 les 45 parties de chlorure de potassium et les 55 parties de sel marin, ce qui donnera 43,55 et 53,23.

Si maintenant on retranche du premier de ces nombres, 43,55, les 18,97 parties de chlorure de potassium produites par la décomposition du sulfate de potasse, on trouve pour reste 24,58, nombre qui représente la quantité de chlorure de potassium qui existait réellement dans le sel de varech. Le sel essayé présente donc la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Sulfate de potasse. . . . . | 22,19 |
| Chlorure de potassium . . . . . | 24,58 |
| Chlorure de sodium. . . . . | 53,23 |
| | 100,00 |

La méthode que nous venons d'indiquer est due à Gay-Lussac ; elle permet d'exécuter une analyse très délicate, en quelques heures et avec une précision suffisante.

Nous reproduirons ici une observation qui a déjà été présentée dans les généralités sur les sels et qui est applicable au mélange salin dont nous venons de parler.

Il pourrait arriver que, dans ce mélange, l'acide sulfurique fût combiné avec la soude au lieu d'être uni à la potasse, et que le potassium fût combiné avec le chlore ; mais cela n'affecterait en rien les méthodes d'a-

nalyse, parce que des proportions équivalentes de sulfate de soude et de chlorure de potassium agissent comme les mêmes sels transformés en sulfate de potasse et en chlorure de sodium. En d'autres termes, si l'on dissolvait directement dans l'eau des quantités de ces deux sels représentées par 1 équivalent de sulfate de potasse et 1 équivalent de chlorure de sodium, cette dissolution serait identique avec celle qui résulterait de l'action de l'eau sur 1 équivalent de sulfate de soude et 1 équivalent de chlorure de potassium.

Dans l'exemple qui a été choisi, on a admis dans les soudes de varech la préexistence du sulfate de potasse, du chlorure de potassium et du sel marin, parce qu'on en retire ces sels par des évaporations successives.

## COMPOSITION DES POTASSES DU COMMERCE.

Toutes les potasses du commerce contiennent une certaine quantité de soude. Les potasses doivent être considérées comme des mélanges en proportions variables de potasse hydratée ou carbonatée, de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et de carbonate de soude ; elles contiennent en outre de la silice, de l'alumine, de l'acide phosphorique, de la chaux, des oxydes de fer et de manganèse qui les colorent en rouge ou en bleu.

Le tableau suivant donne la composition des potasses du commerce :

| | POTASSE de TOSCANE. | POTASSE de RUSSIE. | POTASSE D'AMÉRIQUE (rouge). | POTASSE D'AMÉRIQUE (perlasse). | POTASSE des VOSGES. |
|---|---|---|---|---|---|
| Sulfate de potasse . . . . | 13,47 | 14,11 | 15,32 | 14,38 | 38,84 |
| Chlorure de potassium. . | 0,95 | 2,09 | 8,15 | 3,64 | 9,16 |
| Carbonate de potasse. . . | 74,10 | 69,61 | 68,07 | 71,38 | 38,63 |
| Carbonate de soude. . . . | 3,01 | 3,09 | 5,85 | 2,31 | 4,17 |
| Résidu insoluble. . . . . | 0,65 | 1,21 | 3,35 | 0,44 | 2,66 |
| Humidité. . . . . | 7,28 | 8,82 | indéterm. | 4,56 | 5,34 |
| Acide phosphor., chaux, silice, etc., perte. . . | 0,54 | 1,07 | indéterm. | 3,29 | 1,20 |
| | 100,00 | 100,00 | » | 100,00 | 100,00 |

(M. Pesier.)

Comme il peut être important dans plusieurs industries de constater la présence du carbonate de soude qui se trouve naturellement dans les potasses du commerce, ou qu'on y introduit frauduleusement, nous indiquerons un procédé qui permet de reconnaître dans une potasse moins d'un centième d'un sel de soude.

On pèse 2 grammes environ de la potasse à essayer, que l'on dissout dans une petite quantité d'eau et que l'on décompose par un léger excès d'acide chlorhydrique. La liqueur est versée dans une petite capsule de platine, et évaporée à sec afin de chasser l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend le résidu par l'eau, et l'on verse dans la liqueur quelques gouttes d'antimoniate de potasse grenu, préparé avec les précautions qui seront indiquées en traitant de l'antimoine. Pour peu que la potasse contienne de la soude, il se forme par l'agitation un précipité grenu d'antimoniate de soude, dont le poids permet d'apprécier la quantité de soude qui se trouve dans la potasse soumise à cet essai. (Fremy.)

---

### PHOSPHATES DE POTASSE.

Lorsqu'on sature de l'acide phosphorique aqueux par du carbonate de potasse, on obtient par cristallisation un sel représenté par la formule $(KO)^2,HO,PhO^5$. Ses cristaux sont irréguliers, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Si l'on ajoute à ce sel 1 équivalent d'acide phosphorique, on produit un nouveau phosphate de potasse représenté par la formule $KO,(HO)^2,PhO^5$, que l'on nomme ordinairement *phosphate acide de potasse*. Ce sel se dépose de ses dissolutions en cristaux volumineux et réguliers. Lorsqu'on le maintient à la température de 200°, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en métaphosphate de potasse $KO,PhO^5$.

Il existe un phosphate de potasse basique $(KO)^3,PhO^5$, que l'on obtient en traitant un des phosphates précédents par la potasse, et en enlevant l'excès de potasse au moyen de l'alcool. Ce sel est déliquescent et cristallise en aiguilles.

### ARSÉNIATES DE POTASSE.

L'arséniate neutre de potasse a pour formule $(KO)^2,AsO^5$ : il est incristallisable et déliquescent ; on l'obtient en neutralisant de la potasse par de l'acide arsénique.

Le bi-arséniate de potasse a pour formule $KO,AsO^5,2HO$. On le prépare en ajoutant 1 équivalent d'acide arsénique au sel précédent ; la liqueur donne par l'évaporation des cristaux volumineux dont la forme primitive est l'octaèdre à base carrée. Ces cristaux sont inaltérables à l'air ; leur dissolution rougit faiblement le tournesol.

Il existe un arséniate de potasse basique $(KO)^3,AsO^5$ que l'on obtient en traitant l'arséniate neutre de potasse par un excès de potasse ; ce sel donne par l'évaporation des aiguilles fines et déliquescentes.

### ARSÉNITE DE POTASSE. $(KO)^2,AsO^3$.

| | | |
|---|---|---|
| 2KO. . . . . | 1177,86 . . . . . | 48,76 |
| $AsO^3$. . . . . | 1237,50 . . . . . | 51,24 |
| | 2415,36 | 100,00 |

L'arsénite de potasse est blanc, difficilement cristallisable, déliquescent ; sa réaction est fortement alcaline ; lorsqu'on évapore sa dissolution à sec, elle donne une masse d'un blanc laiteux.

On obtient l'arsénite de potasse en faisant digérer de l'acide arsénieux avec un excès de potasse.

### BORATES DE POTASSE.

L'acide borique peut se combiner en plusieurs proportions avec la potasse.

On connaît un borate neutre qui a pour formule $KO,BO^3$ ; ce sel est déliquescent, sa réaction est fortement alcaline ; il cristallise difficilement en aiguilles fines : on l'obtient en combinant par voie sèche 1 équivalent d'acide borique et 2 équivalents de potasse.

Le borate acide de potasse $KO,2BO^3$ se prépare en ajoutant 1 équivalent d'acide borique au sel précédent ; il cristallise en prismes rectangulaires qui contiennent 8 équivalents d'eau, ou en prismes réguliers à 6 pans correspondant par leur composition au borax rhomboédrique, et qui renferment 5 équivalents d'eau.

Il existe d'autres borates acides ayant pour formules $KO,6BO^3,10HO$ et $KO,3BO^3,8HO$. (M. Laurent.)

### SILICATES DE POTASSE.

La silice paraît se combiner avec la potasse en un grand nombre de proportions. Si l'on fond 1 partie de silice avec 4 parties d'hydrate de potasse, et que l'on reprenne la masse par l'eau, on obtient une liqueur qui donne par l'évaporation de petits cristaux nacrés de silicate de potasse.

Les anciens chimistes donnaient le nom de *liqueur de cailloux* aux dissolutions de silice dans la potasse.

Les silicates de potasse étant difficiles à obtenir purs, leur composition n'a pas été jusqu'à présent déterminée exactement. Le sel que l'on produit en faisant fondre de la silice avec du carbonate de potasse paraît avoir pour formule $(KO)^3,SiO^3$.

La chaux hydratée, le carbonate de chaux, imprégnés d'une dissolution de silicate de potasse, acquièrent assez de dureté pour rayer le marbre et résister à l'action de l'eau. Cette propriété peut être utilisée pour

durcir à la surface les calcaires tendres, comme la craie, ou pour préparer des ciments analogues aux chaux hydrauliques. (M. Kuhlmann.)

Quand on abandonne dans un flacon mal fermé une dissolution étendue de silicate de potasse dans laquelle plongent des lamelles de gypse, l'acide carbonique de l'air, qui pénètre peu à peu dans le flacon, décompose lentement le silicate en formant du carbonate de potasse; la silice mise en liberté se dépose en partie à l'état anhydre et en partie à l'état d'hydrate contenant 12 pour 100 d'eau. Cette silice hydratée possède une cohésion telle qu'elle peut rayer le verre. En traitant le dépôt de silice par une dissolution de potasse, on obtient un résidu formé de lamelles dont les propriétés sont identiques avec celles du quartz. Le carbonate de potasse provenant de la décomposition du silicate réagit sur le sulfate de chaux et produit du sulfate de potasse et du carbonate de chaux cristallisé. (M. Becquerel.)

Le silicate de potasse est quelquefois nommé *verre soluble*.

Les corps organiques imprégnés d'une dissolution de verre soluble, et ensuite desséchés, ne brûlent plus avec flamme. On peut donc employer le verre soluble pour préserver des incendies le bois qui entre dans les constructions. (M.Fuchs.)

On prépare d'une manière économique le verre soluble en faisant fondre ensemble, pendant six heures, dans un creuset de terre réfractaire, 10 parties de carbonate de potasse, 15 parties de quartz pulvérisé, et 1 partie de charbon. La masse que l'on obtient ainsi présente un aspect vitreux ; elle est colorée en noir par le charbon qui s'y trouve en excès ; l'eau bouillante la dissout sans laisser de résidu de silice et donne une liqueur fortement alcaline.

Le silicate de potasse est remarquable par sa tendance à former des silicates doubles ; il entre dans la composition du verre de Bohême et dans celle du cristal.

---

En terminant l'histoire des sels de potassse, nous ferons connaître les principales propriétés de plusieurs séries de sels qui ont été découvertes dans ces dernières années ; elles diffèrent de celles que nous avons examinées précédemment, en ce que leurs acides, au lieu d'être formés par la combinaison d'un corps simple avec l'oxygène ou avec l'hydrogène, contiennent trois et souvent même quatre éléments.

Ces nouveaux acides, en devenant plus complexes, deviennent aussi moins stables, et se rapprochent des corps organiques par la mobilité de leurs éléments.

## NITROSULFATES (1).

Le bi-oxyde d'azote est absorbé par les sulfites alcalins à une température de — 10 à — 20°, et forme ainsi des composés particuliers, qu'on a appelés *nitrosulfates*. Si, au lieu de faire réagir le bi-oxyde d'azote sur le sulfite alcalin à — 10 ou — 20°, on opère à la température ordinaire, il se produit un sulfate, et il se dégage du protoxyde d'azote dont le volume est égal à la moitié du volume du bi-oxyde d'azote soumis à l'expérience.

Les seuls nitrosulfates qui aient été examinés sont ceux de potasse et d'ammoniaque.

Le nitrosulfate de potasse se prépare en faisant passer du bi-oxyde d'azote dans du sulfite de potasse contenant un grand excès de potasse. Ce sel se dépose, au bout de quelques heures, sous la forme de prismes irréguliers à base hexagonale, semblables aux cristaux d'azotate de potasse.

Pour obtenir le nitrosulfate d'ammoniaque, on fait une dissolution concentrée de sulfite d'ammoniaque, on la mêle avec 5 ou 6 fois son poids d'ammoniaque liquide, et l'on y fait passer pendant plusieurs heures un courant de bi-oxyde d'azote. On voit se déposer peu à peu des cristaux incolores de nitrosulfate d'ammoniaque : il est indispensable de laisser dans la liqueur un excès d'ammoniaque, afin de donner de la fixité au sel.

Les cristaux sont lavés avec de l'eau ammoniacale froide, et desséchés à une basse température.

Les nitrosulfates sont remarquables par l'excessive mobilité de leurs éléments, et la facilité avec laquelle ils se décomposent sous l'influence d'un grand nombre de corps qui n'agissent que par leur présence seule. Ces sels se dédoublent facilement en protoxyde d'azote et en sulfates. La mousse de platine, l'oxyde d'argent, l'argent métallique, la poudre de charbon, les acides, etc., détruisent les nitrosulfates et en dégagent du protoxyde d'azote avec effervescence.

Leur dissolution aqueuse se décompose spontanément : cette décomposition est presque instantanée quand on fait intervenir l'action de la chaleur.

Un nitrosulfate abandonné à lui-même se détruit peu à peu, laisse dégager du protoxyde d'azote pur et se change en un sulfate alcalin.

La transformation des nitrosulfates en sulfates et en protoxyde d'azote se conçoit facilement, puisque ces sels contiennent les éléments de 1 équivalent de protoxyde d'azote et de 1 équivalent de sulfate alcalin :

$$\underbrace{MO,SO^2,AzO^2}_{\text{Nitrosulfate.}} = MO,SO^3 + AzO.$$

(1) Pelouze, *Ann. de chimie et de physique*, t. LX.

La composition des nitrosulfates a été déterminée directement en analysant ces sels cristallisés, ou en mesurant les volumes d'acide sulfureux et de bi-oxyde d'azote qui sont absorbés par une dissolution de potasse caustique.

Lorsqu'on fait passer une dissolution concentrée de potasse dans un tube gradué contenant un mélange de 2 volumes de bi-oxyde d'azote et de 1 volume d'acide sulfureux, les deux gaz sont complétement absorbés. Si le mélange gazeux contient plus de 4 volumes de bi-oxyde d'azote pour 2 volumes d'acide sulfureux, l'excès de bi-oxyde d'azote reste libre. Si, au contraire, l'acide sulfureux est en excès, le nitrosulfate se trouve mêlé de sulfite de potasse.

On déduit de ces observations la composition des nitrosulfates ; en effet, 4 volumes de bi-oxyde d'azote représentent 1 équivalent de bi-oxyde d'azote $AzO^2$, 2 volumes d'acide sulfureux correspondent à 1 équivalent d'acide sulfureux $SO^2$. L'acide des nitrosulfates se compose donc de $AzO^2 + SO^2 = SAzO^4$.

L'acide nitrosulfurique n'a pu être retiré de ses combinaisons.

Dès qu'on verse un acide dans un nitrosulfate, l'acide contenu dans le sel se change aussitôt en acide sulfurique et en protoxyde d'azote, ou en acide sulfureux et en bi-oxyde d'azote.

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de 2 volumes de bi-oxyde d'azote et d'un volume d'acide sulfureux en présence d'une petite quantité d'eau et à la température ordinaire, ces deux gaz disparaissent peu à peu, et produisent un volume de protoxyde d'azote pur ; l'eau tient en dissolution de l'acide sulfurique :

$$\underbrace{AzO^2}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{SO^2}_{2\text{ vol.}} + HO = \underbrace{AzO}_{2\text{ vol.}} + SO^3,HO.$$

On peut admettre que dans cette réaction il se produit d'abord de l'acide nitrosulfurique qui se décompose ensuite en protoxyde d'azote et en acide sulfurique.

L'acide nitrosulfurique ne paraît se combiner qu'avec les bases alcalines. En effet, lorsqu'on verse du nitrosulfate de potasse dans un sel terreux ou métallique, il se produit aussitôt des sulfates, et il se dégage du protoxyde d'azote.

## SELS SULFAZOTÉS (1).

Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans une dissolution concentrée d'azotite de potasse, on donne naissance à une série de nouveaux acides formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote qui ont été désignés sous le nom d'*acides sulfazotés*.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides sulfazotés* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XV).

Ces acides contiennent les éléments de l'acide sulfureux, de l'acide azoteux et de l'eau, mais ils ne présentent aucune des propriétés caractéristiques des corps qui les ont produits. Ils se rapprochent, par la mobilité de leurs éléments et par quelques unes de leurs propriétés, de certains acides organiques azotés.

On obtient d'une manière générale les principaux sels sulfazotés en soumettant l'azotite de potasse à l'action de l'acide sulfureux. La composition du sel sulfazoté qui prend naissance varie avec la quantité d'acide sulfureux que l'on fait réagir sur l'azotite. Comme les différents sels sulfazotés se produisent successivement, et que ces sels se distinguent les uns des autres par des formes cristallines et des propriétés spéciales, il est assez facile de les obtenir dans un état de pureté absolue.

L'azotite de potasse qui sert à former les sels sulfazotés doit être préparé en saturant une dissolution concentrée de potasse pure avec le mélange d'acide azoteux et d'acide hypo-azotique que l'on produit en traitant l'amidon par l'acide azotique.

L'action directe de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse donne naissance à la série suivante dont quelques termes ont été isolés :

| | |
|---|---|
| | $SO^2,AzO^3,3HO = SAzH^3O^8$; |
| | $2SO^2,AzO^3,3HO = S^2AzH^3O^{10}$; |
| Acide sulfazeux. . . . . | $3SO^2,AzO^3,3HO = S^3AzH^3O^{12}$; |
| Acide sulfazique . . . . . | $4SO^2,AzO^3,3HO = S^4AzH^3O^{14}$; |
| Acide sulfazotique . . . . . | $5SO^2,AzO^3,3HO = S^5AzH^3O^{16}$; |
| | $6SO^2,AzO^3,3HO = S^6AzH^3O^{18}$; |
| | $7SO^2,AzO^3,3HO = S^7AzH^3O^{20}$; |
| Acide sulfammonique. . . . . | $8SO^2,AzO^3,3HO = S^8AzH^3O^{22}$. |

Les acides sulfazotés précédents sont tous représentés, comme on le voit, par une combinaison d'un équivalent d'acide azoteux et de 3 équivalents d'eau à laquelle s'ajoutent successivement un certain nombre d'équivalents d'acide sulfureux. Ils forment avec les bases les sels suivants :

| | |
|---|---|
| Sulfazite de potasse. . . . . | $(KO)^3,S^3AzH^3O^{12}$; |
| Sulfazate de potasse. . . . . | $(KO)^3,S^4AzH^3O^{14}$; |
| Sulfazotate de potasse basique. . . . . | $(KO)^3,S^5AzH^3O^{16}$; |
| Sulfazotate de potasse neutre . . . . . | $(KO)^2,S^5AzH^3O^{16},2HO$; |
| Sulfazotate de potasse et de plomb . . . | $(KO)^6,(PbO)^3,2(S^3AzH^3O^{16})$; |
| Sulfazotate de potasse et de baryte . . . | $(BaO)^6,(KO)^3,2(S^5AzH^3O^{16})$; |
| Sulfammonate de potasse . . . . . | $(KO)^4,S^8AzH^3O^{22},3HO$; |
| Sulfammonate d'ammoniaque. . . . . | $(AzH^3,HO)^4,S^8AzH^3O^{22}$; |
| Sulfammonate de potasse et de baryte. . | $(BaO)^3,AzH^3,HO,S^8AzH^3O^{22},6HO$. |
| Sulfammonate d'ammoniaq. et de baryte. | $(BaO)^3,KO,S^8AzH^3O^{22},6HO$. |

Les sels qui précèdent peuvent se modifier sous l'influence de quelques réactifs, et produire plusieurs sels sulfazotés nouveaux.

C'est ainsi que le sulfazotate de potasse basique $(KO)^3,(S^5AzH^3O^{16})$, traité par l'oxyde d'argent, donne naissance à de nouveaux sels, comme l'indique l'équation suivante :

$$2[(KO)^3,S^5AzH^3O^{16}]+2AgO=\underbrace{(KO)^3,S^6AzH^3O^{20}}_{\text{Métasulfazilate de potasse.}}+\underbrace{(KO)^2,S^4AzHO^{12}}_{\text{Sulfazilate de potasse.}}+KO,2HO+2Ag.$$

Le sulfazotate neutre de potasse $(KO)^2,S^5AzH^3O^{16},2HO$, soumis à l'action de l'eau, se décompose en produisant du sulfate acide de potasse, et un nouveau sel sulfazoté nommé *sulfazidate de potasse*, qui a pour composition : $KO,S^2AzH^3O^7$.

Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$(KO)^2,S^5AzH^3O^{16},2HO = KO,3SO^3 + 2HO + KO,S^2AzH^3O^7.$$

Le sulfammonate de potasse $(KO)^4,S^8AzH^3O^{22}$ éprouve, par l'action de l'eau, une série de décompositions successives, et forme deux sels sulfazotés nouveaux en produisant en même temps du bisulfate de potasse :

$$\underbrace{(KO)^4,S^8AzH^3O^{22}}_{\text{Sulfammonate de potasse.}};$$

Première action de l'eau : $\underbrace{(KO)^3,S^6AzH^3O^{16}}_{\text{Métasulfamidate de potasse.}} + KO,2SO^3$;

Deuxième action de l'eau : $\underbrace{(KO)^2,S^4AzH^3O^{10}}_{\text{Sulfamidate de potasse.}} + 2(KO,2SO^3)$.

En résumé, les sels sulfazotés qui se produisent dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse, ou ceux qui résultent de leur transformation, contiennent les acides suivants :

| | |
|---|---|
| Acide sulfazeux . . . . . | $S^3AzH^3O^{12}$; |
| Acide sulfazique. . . . . | $S^4AzH^3O^{14}$; |
| Acide sulfazotique. . . . | $S^5AzH^3O^{16}$; |
| Acide métasulfazilique. . | $S^6AzH^3O^{20}$; |
| Acide sulfazilique . . . . | $S^4AzHO^{12}$; |
| Acide sulfazidique. . . . | $S^2AzH^3O^7$; |
| Acide sulfammonique . . | $S^8AzH^3O^{22}$; |
| Acide métasulfamidique. | $S^6AzH^3O^{16}$; |
| Acide sulfamidique . . . | $S^4AzH^3O^{10}$. |

Comme les acides sulfazotés sont tous formés des mêmes éléments, et qu'ils présentent entre eux une grande analogie, nous nous contenterons de décrire ici leurs propriétés générales.

**Propriétés générales des acides sulfazotés et de leurs sels.**

Le groupement quaternaire qui constitue les acides sulfazotés n'est stable qu'en présence d'une base énergique : aussi décompose-t-on ordi-

nairement un acide sulfazoté lorsqu'on cherche à l'isoler ou même à le combiner avec une base moins forte que la potasse.

On a pu cependant obtenir l'acide sulfazidique à l'état de liberté ; mais cet acide est peu stable, et se décompose comme l'eau oxygénée sous l'influence de certains corps divisés ou par une faible élévation de température.

Les acides sulfazotés doivent être considérés comme des acides polybasiques, et prennent plusieurs équivalents de base pour former des sels neutres.

On ne connaît jusqu'à présent aucune combinaison d'un acide sulfazoté avec la soude.

Les sels sulfazotés solubles précipitent les sels de baryte et ne forment pas de précipités dans les sels de strontiane ; ils peuvent donc être employés pour distinguer ces deux bases l'une de l'autre.

Les sels sulfazotés à base de potasse se préparent avec facilité, et sont souvent remarquables par leurs belles cristallisations. Le sulfazotate, le sulfazidate, le métasulfazilate de potasse cristallisent en prismes volumineux. Le sulfazilate de potasse se dépose en aiguilles satinées d'un jaune d'or ; la dissolution de ce sel est violette. Le sulfammonate de potasse, qui est à peine soluble dans l'eau, cristallise cependant en longs prismes soyeux ; on peut l'obtenir directement en mélangeant des dissolutions concentrées de sulfite et d'azotite de potasse.

Les acides sulfazotés possèdent la propriété curieuse et tout à fait caractéristique de former sous l'influence d'une légère chaleur ou par l'action de l'eau bouillante, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. Cette décomposition est accompagnée d'un dégagement d'oxygène ou d'acide sulfureux, selon la nature du sel sulfazoté.

Les formules suivantes démontrent en effet que la plupart des acides sulfazotés peuvent être représentés dans leur composition par de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'oxygène en excès ; ou par de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux :

| | |
|---|---|
| Acide sulfazeux. . . . . | $S^3AzH^3O^{12} = AzH^3 + 3SO^3 + O^3$ ; |
| Acide sulfazique. . . . . | $S^4AzH^3O^{14} = AzH^3 + 4SO^3 + O^2$ ; |
| Acide sulfazotique. . . . . | $S^5AzH^3O^{16} = AzH^3 + 5SO^3 + O$ ; |
| Acide métasulfazilique . . | $S^6AzH^3O^{20} = AzH^3 + 6SO^3 + O^2$ ; |
| Acide sulfazidique. . . . . | $S^2AzH^3O^7 = AzH^3 + 2SO^3 + O$ ; |
| Acide sulfammonique . . . | $S^8AzH^3O^{22} = AzH^3 + 6SO^3 + 2SO^2$ ; |
| Acide métasulfamidique. . | $S^6AzH^3O^{16} = AzH^3 + 4SO^3 + 2SO^2$ ; |
| Acide sulfamidique . . . . | $S^4AzH^3O^{10} = AzH^3 + 2SO^3 + 2SO^2$. |

Plusieurs sels sulfazotés peuvent se décomposer spontanément en produisant des sulfates, des sulfites et des sels ammoniacaux ; les sels sulfazotés à base de chaux et de baryte se décomposent quelquefois à la température ordinaire, en faisant entendre une sorte de décrépitation.

La présence d'un excès de base donne de la stabilité aux sels sulfazotés.

On peut dire d'une manière générale que les quatre éléments qui constituent les acides sulfazotés se trouvent dans un état d'équilibre instable et tendent sous les influences les plus faibles à former des combinaisons plus simples, et à revenir en dernier lieu à un état permanent qui est celui du sulfate d'ammoniaque.

C'est ainsi que l'acide sulfammonique $S^8AzH^3O^{22}$, en perdant successivement 4 équivalents d'acide sulfurique, donne les acides $S^6AzH^3O^{16}$ et $S^4AzH^3O^{10}$ ; ce dernier acide se transforme finalement sous l'influence de l'eau en bisulfate d'ammoniaque et en acide sulfureux : $S^4AzH^3O^{10} + HO = AzH^3,HO,2SO^3 + 2SO^2$.

## SULFOXI-ARSÉNIATES.

Cette nouvelle classe de sels, dont on doit la découverte importante à MM. Cloëz et Bouquet, est représentée d'une manière générale par la formule suivante : $MO,AsO^3S^2$.

Les sulfoxi-arséniates contiennent, comme on le voit, un acide, l'acide sulfoxi-arsénique $AsO^3S^2$ qui peut être comparé à l'acide arsénique $AsO^5$, dans lequel 2 équivalents d'oxygène ont été remplacés par 2 équivalents de soufre.

Le sulfoxi-arséniate de potasse a été obtenu en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de bi-arséniate de potasse ($KO,AsO^5,2HO$) : il se dépose, dans cette réaction, du sulfoxi-arséniate de potasse qui a pour formule : $KO,AsO^3S^2,2HO$, et qui correspond, comme on le voit, au bi-arséniate de potasse.

Le sulfoxi-arséniate de potasse est très peu stable ; on ne peut le faire dissoudre dans l'eau sans le décomposer. Lorsqu'il est bien desséché, il paraît inaltérable à l'air ; la chaleur le décompose.

L'acide sulfoxi-arsénique n'a pas été isolé ; lorsqu'on traite le sulfoxi-arséniate de potasse par un acide, les éléments de l'acide sulfoxi-arsénique se séparent aussitôt.

---

## ALLIAGES DE POTASSIUM.

Le potassium peut former des alliages avec la plupart des métaux et surtout avec les métaux facilement fusibles. On prépare ces alliages en chauffant le potassium avec différents métaux dans une cloche courbe remplie d'azote et placée sur le mercure, ou dans un petit tube fermé à un bout, et dont on étire l'extrémité restée ouverte de manière à n'y laisser qu'un très petit orifice, aussitôt après l'introduction des métaux.

Les alliages de potassium s'oxydent rapidement au contact de l'air ; ils décomposent l'eau à la température ordinaire, et le métal uni au potassium se trouve mis à nu ; les acides les détruisent encore plus rapidement que l'eau. La plupart de ces alliages sont solides, grenus et très cassants.

Le potassium et le sodium forment des alliages dont nous parlerons plus loin.

Dans la préparation du potassium au moyen du fer et de l'hydrate de potasse, lorsqu'on remplit de tournure de fer la partie antérieure du canon de fusil, le potassium en vapeurs se combine avec le fer ; cet alliage, qui conserve la forme de la tournure de fer, est très flexible, facilement rayé par l'ongle ; il décompose l'eau avec effervescence, le potassium passe à l'état de potasse et le fer reprend ses propriétés ordinaires.

L'alliage de 1 partie de potassium et 4 parties de zinc se forme assez difficilement ; il ne fond qu'à la température rouge.

L'alliage de 1 partie de potassium et 4 parties de plomb en limaille fine se forme à la température de la fusion du plomb ; il est très fusible.

1 partie de potassium et 4 parties de bismuth forment un alliage qui se produit aussitôt que le potassium est fondu et qui présente la cassure lamelleuse du bismuth.

1 partie de potassium et 4 parties d'antimoine se combinent à une température peu élevée avec dégagement de lumière. Cet alliage n'est pas très fusible. On peut obtenir des alliages de potassium et d'antimoine par d'autres procédés dont nous parlerons en traitant de l'antimoine.

2 parties de potassium et 7 parties d'étain se combinent avec un faible dégagement de lumière et donnent un alliage assez fusible. Les alliages qui contiennent moins d'étain s'enflamment souvent au contact de l'air.

1 partie de potassium s'amalgame avec 144 parties de mercure, en produisant un grand dégagement de chaleur, aussitôt que le potassium est fondu ; cet amalgame est liquide à la température ordinaire.

1 partie de potassium et 72 parties de mercure donnent un amalgame qui diffère du précédent en ce qu'il est solide à la température ordinaire. Il cristallise facilement, de même que l'amalgame formé de 1 partie de potassium et 96 parties de mercure.

Le potassium peut d'ailleurs se combiner avec le mercure à la température ordinaire, lorsque sa surface n'est point oxydée ou recouverte d'huile de naphte. (Gay-Lussac et M. Thenard.)

---

# SODIUM.

Equivalent : Na = 287,17.

---

### Historique.

Le sodium a été isolé par Davy en décomposant la soude par la pile. Peu de temps après, Gay-Lussac et M. Thenard ont démontré qu'on peut obtenir le sodium par l'action du fer sur la soude sous l'influence d'une température encore plus élevée que celle qu'on emploie pour la préparation du potassium.

### Propriétés.

Le sodium est d'un blanc d'argent, d'un éclat métallique, quand il est récemment coupé; mais il se ternit immédiatement au contact de l'air. Sa densité est représentée par 0,972. Il est mou comme la cire à la température ordinaire ; mais à — 20° il possède une certaine dureté. Il entre en fusion à 90°, et se volatilise à une température d'un rouge vif; le sodium est donc moins volatil que le potassium. Il décompose l'eau, comme ce dernier métal, à la température ordinaire. Lorsqu'on jette sur l'eau un morceau de sodium, il se fait un dégagement d'hydrogène; mais la chaleur produite par la réaction de ce métal sur l'eau n'étant pas aussi élevée que pour le potassium, le gaz ne s'enflamme pas.

Si l'on rend l'eau visqueuse en y dissolvant de la gomme afin de ralentir les mouvements du métal, ou que l'on jette le sodium dans un verre qui ne contient que quelques gouttes d'eau, il y a moins de perte de chaleur, le métal devient incandescent, et détermine bientôt l'inflammation de l'hydrogène.

Le sodium décompose, à l'aide de la chaleur, le protoxyde d'azote; il se forme du peroxyde de sodium; si le protoxyde d'azote est en excès et que son action soit prolongée, il peut se former de l'azotite de soude. Le sodium est sans action sur le deutoxyde d'azote. (Gay-Lussac et M. Thenard.)

Les autres propriétés du sodium se rapprochent entièrement de celles du potassium.

### Préparation.

On prépare actuellement le sodium par le procédé de M. Brunner, en décomposant le carbonate de soude par le charbon, à l'aide de l'appareil que nous avons décrit en traitant de la préparation du potassium. Cette méthode s'applique plus facilement au sodium qu'au potassium; la réduction s'effectue à une température moins élevée, et, au lieu d'opérer sur le produit de la calcination du tartrate de soude, il suffit de préparer un mélange intime de carbonate de soude et de charbon finement pulvérisé.

---

## COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le sodium se combine avec l'oxygène en trois proportions, et forme les oxydes suivants :

$$Na^2O \ldots NaO \ldots Na^2O^3.$$

Le sous-oxyde et le peroxyde se préparent comme le sous-oxyde et le peroxyde de potassium, et présentent des propriétés analogues. Ainsi, le sous-oxyde de sodium est un corps solide, d'un gris blanc, qui est décomposé par l'eau en dégageant de l'hydrogène : le peroxyde perd 1 équivalent d'oxygène dans son contact avec l'eau, et donne 2 équivalents de soude : $Na^2O^3 + 2HO = 2(NaO,HO) + O$. Le peroxyde de sodium est jaune verdâtre, quand il est pur, et brun quand il contient de l'oxyde de platine ; il entre en fusion au rouge vif. La soude fondue au contact de l'air absorbe l'oxygène moins facilement que la potasse.

On constate aussi une grande analogie entre le protoxyde de sodium (soude) et le protoxyde de potassium (potasse).

### PROTOXYDE DE SODIUM (SOUDE). NaO.

| | | |
|---|---|---|
| Na. . . . . | 287,17 . . . . . | 74,17 |
| O. . . . . | 100,00 . . . . . | 25,83 |
| | 387,17 | 100,00 |

On peut obtenir la soude anhydre NaO, en chauffant 1 équivalent de sodium (287,17) dans une quantité d'oxygène représentée par 100 parties.

L'hydrate de soude s'obtient, comme l'hydrate de potasse, par la décomposition du carbonate de soude par la chaux. Il se forme du carbonate de chaux et de l'hydrate de soude qui porte le nom de *soude à la chaux*. Cet hydrate, purifié par l'alcool, donne la *soude à l'alcool*.

L'hydrate de soude produit, comme l'hydrate de potasse, une élévation considérable de température en se dissolvant dans l'eau.

On peut facilement distinguer l'un de l'autre ces deux hydrates en les abandonnant au contact de l'air ; la potasse reste déliquescente, tandis que la soude, après s'être d'abord liquéfiée en attirant l'humidité, absorbe peu à peu l'acide carbonique de l'air, et se transforme en carbonate de soude, qui est efflorescent et tombe bientôt en poussière.

La table suivante permet de déterminer la quantité d'alcali que contient une dissolution de soude, d'après sa densité :

| DENSITÉ de la dissolution. | QUANTITÉ de soude correspondante. | DENSITÉ de la dissolution. | QUANTITÉ de soude correspondante. | DENSITÉ de la dissolution. | QUANTITÉ de soude correspondante. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,00 | 0,778 | 1,47 | 0,340 | 1,23 | 0,160 |
| 1,85 | 0,636 | 1,44 | 0,310 | 1,18 | 0,130 |
| 1,72 | 0,538 | 1,40 | 0,290 | 1,12 | 0,090 |
| 1,63 | 0,466 | 1,36 | 0,260 | 1,06 | 0,047 |
| 1,56 | 0,412 | 1,32 | 0,230 | | |
| 1,50 | 0,368 | 1,29 | 0,190 | | |

(DALTON.)

L'action des différents métalloïdes sur la soude est exactement la même que sur la potasse.

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SOUDE.

Les sels de soude ne présentent pas de caractères bien tranchés. Après s'être assuré qu'un sel ne précipite pas par les carbonates solubles, et qu'il est par conséquent à base de potasse, de soude, de lithine ou d'ammoniaque, on examine successivement les caractères des sels d'ammoniaque, de potasse et de lithine, et l'on reconnaît que le sel est à base de soude, lorsqu'il ne présente aucune des propriétés des sels formés par chacune des trois bases précédentes.

Il existe cependant deux moyens directs de caractériser les sels de soude :

1° Le *periodate de potasse basique*, en dissolution concentrée, forme dans les sels de soude un précipité blanc peu soluble dans l'eau.

2° L'*antimoniate de potasse grenu*, dissous dans l'eau froide, produit dans les sels de soude, même assez étendus, un précipité blanc, cristallin, qui exige environ 300 parties d'eau pour se dissoudre (Fremy).

En outre, les sels de soude possèdent la propriété de colorer en jaune la flamme extérieure du chalumeau.

### CHLORURE DE SODIUM. NaCl.

| | | |
|---|---|---|
| Na. . . . . | 287,17 . . . . . | 39,32 |
| Cl . . . . . | 443,20 . . . . . | 60,68 |
| | 730,37 | 100,00 |

Le chlorure de sodium, nommé souvent *sel marin*, *sel ordinaire*, *sel de cuisine*, est incolore, inodore, d'une saveur salée, mais agréable. Sa densité

est égale à 2,13. Il est à peine soluble dans l'alcool anhydre, mais il se dissout aisément dans l'eau :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à — | 15° | dissolvent | 32,73 | parties de chlorure de sodium. |
| — | à | 10° | — | 33,49 | — |
| — | à | 5° | — | 34,22 | — |
| — | à | 0° | — | 35,52 | — |
| — | à + | 5° | — | 35,63 | — |
| — | à | 9° | — | 35,74 | — |
| — | à | 14° | — | 35,87 | — |
| — | à | 25° | — | 36,13 | — |
| — | à | 40° | — | 36,64 | — |
| — | à | 50° | — | 36,98 | — |
| — | à | 60° | — | 37,25 | — |
| — | à | 70° | — | 37,88 | — |
| — | à | 80° | — | 38,22 | — |
| — | à | 90° | — | 38,87 | — |
| — | à | 100° | — | 39,61 | — |
| — | à | 109°,7 | — | 40,35 | — |

(M. Poggiale.)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 p. d'alcool | à 75° | centés. | dissolvent, à 14° | — 66,1 | p. de chlorure de sodium. |
| — | — | — | à 15°,25 | — 70,0 | — |
| — | — | — | à 38° | — 73,6 | — |
| — | — | — | à 71°,5 | — 103,3 | — |
| — | à 95°,5 | — | à 15° | — 17,4 | — |
| — | — | — | à 77°,25 | — 17,1 | — |

(M. Wagner.)

Le sel marin est donc presque aussi soluble à la température ordinaire qu'au point de l'ébullition de l'eau qui en est saturée : aussi la dissolution bouillante et saturée de chlorure de sodium n'en laisse déposer que de petites quantités en se refroidissant.

Cette propriété permet de séparer facilement le sel marin de la plupart des autres sels, et particulièrement de l'azotate de potasse, dont la solubilité dans l'eau augmente beaucoup avec la température. On comprend en effet qu'en traitant par l'eau bouillante un mélange de sel marin et d'azotate de potasse, une grande partie de l'azotate de potasse se dépose par le refroidissement, tandis que le sel marin reste en dissolution dans l'eau.

Le sel marin cristallise en cubes ou en trémies, qui sont produites par l'agglomération symétrique d'une foule de petits cubes. Ces cristaux sont anhydres et décrépitent fortement lorsqu'on les chauffe à 200 ou 300°. Ils se conservent à l'air par un temps sec, mais commencent à entrer en déliquescence quand l'hygromètre de Saussure marque 80 degrés.

Lorsqu'on fait cristalliser le chlorure de sodium entre — 10 et — 15°,

ce sel se dépose en tables hexagonales symétriques, qui contiennent 4 équivalents d'eau (M. Mitscherlich), ou 6 équivalents (M. Fuchs). Ces cristaux perdent très facilement leur eau.

Le chlorure de sodium est fusible au rouge, et se volatilise à une température plus élevée, en produisant des fumées blanches. Cette vaporisation s'opère beaucoup plus facilement dans un courant de gaz.

Le sel marin fondu peut cristalliser en cubes par le refroidissement. Dans cet état, il ne décrépite pas lorsqu'on le chauffe.

Quelques oxydes, et principalement l'oxyde de plomb, décomposent le sel marin dissous dans l'eau en produisant un chlorure métallique et de la soude caustique : $NaCl + PbO = PbCl + NaO$. Cette réaction se fait avec assez de facilité pour qu'on ait pensé à préparer industriellement la soude en traitant le sel marin par la litharge; mais alors la soude contient toujours en dissolution une quantité considérable d'oxyde de plomb. Le procédé de Leblanc pour fabriquer la soude présentant d'ailleurs des avantages incontestables sur tous les autres procédés de fabrication de soude artificielle, on a dû renoncer à utiliser l'action de la litharge sur le sel marin pour la préparation de la soude.

Le sel marin, décomposé par un excès de litharge, forme un précipité blanc d'oxychlorure de plomb hydraté, qui devient jaune par la chaleur.

Lorsqu'on chauffe un mélange de silice et de sel marin bien desséché, il ne se produit aucune réaction ; mais si l'on fait arriver sur le mélange un courant de vapeur d'eau, il se forme du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique :

$$SiO^3 + NaCl + HO = NaO,SiO^3 + HCl.$$

C'est sur cette réaction qu'est fondé l'emploi du sel marin dans le vernissage de quelques poteries, telles que les grès. On jette dans le four une certaine quantité de sel marin humide, qui se volatilise, et qui, en présence de la silice existant dans la pâte de la poterie et de la vapeur d'eau, produit du silicate de soude qui forme une couche vitreuse à la surface de la poterie.

On a jusqu'à présent essayé sans succès d'appliquer industriellement la réaction de la vapeur d'eau sur le mélange de silice et de sel marin, pour produire du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique. L'acide que l'on obtient ainsi est trop faible pour être livré au commerce, et de plus le silicate de soude qui se forme recouvre le mélange de sel marin et de silice, et l'empêche d'être attaqué complétement par la vapeur d'eau.

Le sel marin peut encore produire du silicate de soude quand on le chauffe avec de la silice et du peroxyde de fer. Il se forme du perchlorure de fer qui se volatilise :

$$3NaCl + SiO^3 + Fe^2O^3 = Fe^2Cl^3 + (NaO)^3,SiO^3.$$

**État naturel.**

Le chlorure de sodium est un des sels les plus répandus dans la nature. Il existe en quantité considérable dans les eaux de toutes les mers, et dans celles d'un grand nombre de sources et de lacs. Il forme dans l'intérieur de la terre des couches abondantes, et porte, dans ce cas, le nom de *sel gemme* ou *sel de roche*.

Le sel gemme est cristallisé; il se présente souvent en masses d'un blanc laiteux; il possède un clivage cubique facile. On le rencontre quelquefois en masses fibreuses. Sa densité est égale à 2,257.

Il est ordinairement coloré en gris par une petite quantité de bitume; il possède souvent une teinte rougeâtre, qui est due soit à la présence du peroxyde de fer, soit à celle d'infusoires microscopiques rouges.

Le sel gemme se trouve, tantôt en couches contemporaines dans le terrain de trias, et particulièrement dans la formation des marnes irisées (Vic, Dieuze, Northwich), tantôt en masses d'origine postérieure, en relation avec des roches ignées, des amas de gypse, de bitume, et souvent de soufre, soit dans les terrains jurassiques (Bec, Salzbourg), soit dans les terrains de craie (Pyrénées, Catalogne, Gallicie), soit même dans les terrains tertiaires.

Le sel gemme est quelquefois d'une grande pureté : tel est celui de Wieliczka; mais souvent le sel gemme est mêlé de sulfate de chaux, d'argile, etc.

Certains échantillons de sel de Wieliczka présentent une particularité curieuse : lorsqu'on les met dans l'eau, ils font entendre une suite de décrépitations, et dégagent un gaz, qui paraît être tantôt de l'hydrogène protocarboné pur, tantôt un mélange d'hydrogène protocarboné, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Il est probable que le gaz s'est trouvé emprisonné sous une pression plus ou moins forte dans l'intérieur des cristaux de sel, dont il brise les couches dès qu'elles se trouvent amincies par l'action de l'eau, et produit alors une décrépitation. (M. Dumas; M. H. Rose.)

On a essayé en France de vendre du sel gemme pulvérisé; mais jusqu'à présent ce produit n'a pas été admis dans la consommation, sans doute à cause de la présence des corps étrangers qu'il retient presque toujours, et de la lenteur avec laquelle il se dissout dans l'eau.

Le sel gemme présente toutes les propriétés du sel marin ordinaire; toutefois il est attaqué beaucoup plus lentement que ce dernier sel par l'acide sulfurique monohydraté, et ne décrépite pas lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur; sous ce double rapport, il ressemble au sel marin fondu.

Deux variétés de sel gemme de Vic ont donné à l'analyse les résultats suivants :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Chlorure de sodium | 99,80 | 90,60 |
| Sulfate de soude | » | 3,00 |
| Sulfate de chaux | » | 5,00 |
| Oxyde de fer | » | 0,80 |
| Matières bitumineuses | 0,20 | 0,60 |
| | 100,00 | 100,00 |

(M. Berthier.)

Voici la composition d'un échantillon du sel de Northwich qui est coloré en gris clair par une petite quantité de bitume, mais qui renferme toutefois moins de matières étrangères que le sel des marais salants :

| | |
|---|---|
| Chlorure de sodium | 98,32 |
| Sulfate de chaux | 0,62 |
| Chlorure de calcium | 0,21 |
| Chlorure de magnésium | 0,18 |
| Matières insolubles | 0,31 |
| Perte | 0,36 |
| | 100,00 |

(M. Dufrénoy.)

**Extraction du sel. — I. Exploitation du sel gemme.**

On exploite le sel gemme, soit à l'état solide par puits et galeries, soit à l'état liquide par voie de dissolution.

Le sel gemme, extrait à l'état solide, est livré au commerce en blocs ou après avoir été concassé ou pulvérisé. Lorsque ce sel n'est pas très pur, on le dissout dans l'eau, et on le fait cristalliser en évaporant la dissolution par des procédés qui seront décrits plus loin.

L'exploitation du sel gemme par dissolution se fait par deux procédés. Dans le premier, on divise l'intérieur de la mine en un certain nombre de compartiments ou chambres de dissolution, dans lesquelles on fait arriver des eaux douces qui dissolvent le sel ; lorsqu'elles sont saturées, on enlève ces eaux au moyen d'un siphon, et on les soumet à l'évaporation.

Dans le second procédé, on atteint le gîte salifère avec un trou de sonde d'assez forte dimension, dans lequel on installe une pompe élévatoire à piston creux ; on amène des eaux douces dans le trou ; ces eaux dissolvant du sel deviennent de plus en plus denses, tombent au fond du trou, d'où on les enlève au moyen de la pompe, pour les évaporer ensuite.

**II. Exploitation des sources salées.**

Les sources salées résultent de la dissolution du sel, provenant soit des

bancs de sel gemme, soit d'argiles ou d'autres terrains qui en sont plus ou moins imprégnés.

Ces sources se trouvent ordinairement dans les marnes bigarrées, le grès bigarré, et quelquefois dans le lias. Elles sont inexploitables quand elles contiennent moins de 3 pour 100 de sel; leur maximum de richesse est de 22 à 23 pour 100 de sel, ce qui correspond à peu près à une saturation complète.

En général, les puits et les sources d'eau salée donnent des eaux trop pauvres pour qu'on puisse les évaporer immédiatement par l'action de la chaleur ; cette évaporation entraînerait à trop de frais de combustible.

On commence par évaporer les eaux à l'air libre et à la température ordinaire dans des appareils appelés *bâtiments de graduation*, qui sont disposés de manière à offrir une vaste surface d'évaporation (pl. XX, fig. 9 et 10).

Les bâtiments de graduation sont de vastes hangars, dans lesquels on entasse des fagots d'épines de manière à former un parallélipipède rectangle. L'eau salée arrive au sommet des bâtiments de graduation dans des canaux qui communiquent avec des rigoles portant des échancrures latérales qui déversent l'eau sur les fagots; l'eau en tombant se divise en gouttelettes et par suite s'évapore rapidement : le bâtiment est recouvert d'un toit qui le préserve de la pluie ; on change à volonté la distribution des eaux, suivant la direction du vent, qui exerce une grande influence sur la rapidité de l'évaporation.

Les bâtiments de graduation sont ordinairement divisés en deux sections. La première reçoit les eaux venant directement de la source ; la seconde, les eaux qui ont déjà circulé sur les fagots.

Des pompes mises en mouvement par des roues hydrauliques élèvent l'eau des réservoirs inférieurs et la portent dans les conduits qui la déversent sur les fagots.

Nous indiquerons ici la quantité de sel contenue dans une eau salée qui passe à six reprises différentes sur les fagots ; on verra que cette eau éprouve une concentration assez rapide :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1re évaporation. | — | L'eau contient | 5,42 p. | 100 de sel. |
| 2e | — | — | 7,31 | — |
| 3e | — | — | 9,78 | — |
| 4e | — | — | 12,98 | — |
| 5e | — | — | 17,02 | — |
| 6e | — | — | 20,00 | — |

A mesure que l'eau se concentre, il se dépose sur les fagots du sulfate de chaux mélangé ordinairement de carbonate de chaux et d'oxyde de fer ; ces dépôts sont enlevés de temps en temps.

Lorsque l'eau est arrivée à une concentration qui correspond environ à

15 ou 20 pour 100 de sel, on termine l'évaporation dans les chaudières.

Ce travail se compose de deux opérations distinctes, le *schlotage* et le *salinage*.

L'eau concentrée qui sort des bâtiments de graduation est introduite dans la chaudière à schloter et soumise à une vive ébullition. Il se forme bientôt un abondant dépôt que l'on nomme *schlot ;* ce dépôt est un sulfate double de soude et de chaux.

Le schlot est enlevé avec de grands râbles ; au bout d'un certain temps l'eau commence à *saliner*, c'est-à-dire que le sel se dépose. Le schlotage et le salinage peuvent donc s'opérer dans la même chaudière.

On pousse le feu plus ou moins rapidement, suivant que l'on veut obtenir le sel en cristaux plus ou moins fins.

Le salinage peut durer plusieurs jours ; on l'arrête lorsque le sel qui se dépose devient impur ; on enlève alors les eaux mères et on les remplace par une nouvelle eau à évaporer.

Les eaux mères contiennent ordinairement des chlorures de magnésium et de sodium, du sulfate de magnésie, de l'iodure et du bromure de magnésium.

### III. Exploitation des eaux de mers.

Nous avons donné à l'article *Eau* la composition des eaux des principales mers : nous rappellerons que les eaux qui baignent les côtes de France contiennent 2,5 pour 100 de sel marin et de petites quantités d'autres sels, tels que des sels de potasse, du chlorure de magnésium, du sulfate de magnésie, des carbonates de chaux et de magnésie, du sulfate de chaux, des traces d'iodures et de bromures.

#### *Marais salants de l'Ouest.*

Dans les marais salants de l'Ouest, l'eau est introduite pendant la haute mer, au moyen de vannes de bois, dans un premier réservoir nommé *jas* dont la profondeur varie de $0^m,60$ à 2 mètres. L'eau dépose dans le jas les matières étrangères qu'elle tenait en suspension ; de là elle est conduite, par un canal souterrain appelé *gourmas*, dans une série de bassins que l'on nomme *couches*, et qui ont de $0^m,25$ à $0^m,45$ de profondeur.

L'eau passe des couches dans une rigole fort longue, appelée *mort*, qui fait le tour du marais ; elle est ainsi amenée dans de nouveaux bassins que l'on nomme *tables*. Enfin, en sortant des tables, l'eau arrive dans le dernier bassin, appelé *muant*, qui la distribue, au moyen de petites rigoles, dans les *aires* ou *œillets* où le sel se dépose.

Quand la saison est favorable, l'eau arrive très concentrée dans les aires et commence à y *saliner ;* on récolte généralement le sel tous les jours ; les eaux mères sont rejetées quand elles deviennent trop concentrées. Le

sel est d'abord recueilli en petits tas sur le bord des œillets ; on en fait ensuite des tas plus considérables que l'on abandonne à eux-mêmes pendant quelque temps ; le sel s'égoutte et se purifie ainsi en se séparant des sels déliquescents. On réunit ensuite tous les tas et l'on forme de grands amas qui portent le nom de *mulots*.

On recouvre les mulots d'une couche de terre glaise et l'on conserve ainsi le sel jusqu'au moment de la vente : le sel en mulots continue à abandonner des sels déliquescents, qui s'écoulent par de petits canaux ménagés dans la masse des mulots.

L'emplacement, l'exposition, la nature du terrain, sont d'une grande importance pour l'établissement d'un marais salant. Le terrain doit être uni, sans pente appréciable, et de nature glaiseuse.

Une partie du sel obtenu dans les marais salants n'est livrée à la consommation qu'après avoir été lavée et souvent même soumise à un raffinage complet. Pour raffiner le sel, on le dissout dans l'eau ; on précipite au moyen de la chaux la magnésie qui s'y trouve à l'état de chlorure ou de sulfate ; on filtre la liqueur dans des vases dont les fonds sont percés et recouverts de nattes, et l'on évapore la dissolution dans des chaudières jusqu'à ce qu'elle cristallise.

L'eau des marais salants présente souvent une couleur rouge foncée due à la présence de globules microscopiques qui sont de véritables *infusoires*. (M. Payen ; MM. Dunal et Joly.)

### *Salines du Midi.*

Il existe sur les bords de la Méditerranée, dans le Languedoc et dans la Provence, un grand nombre de marais salants d'où l'on retire du sel blanc. Non seulement les eaux de la mer, mais aussi celle de plusieurs étangs salés, tels que ceux de Berre et de Lavalduc, servent à la fabrication du sel. Les eaux de Berre présentent à peu près la composition de l'eau de mer ; celles de Lavalduc sont remarquables par leur forte salure et marquent de 15 à 16° à l'aréomètre : les salines de Rassüen, du plan d'Aren et de Citis, qui fournissent à l'industrie plusieurs centaines de milliers de quintaux métriques de sel blanc, sont alimentées par les eaux de Lavalduc.

Le procédé d'extraction du sel contenu dans ces eaux est absolument le même que celui qu'on suit pour l'évaporation des eaux de la mer ; mais comme les eaux de Lavalduc sont très concentrées, elles exigent beaucoup moins de surface d'évaporation pour être amenées à cristallisation.

L'eau salée est introduite par des pentes naturelles ou à l'aide de machines à vapeur dans de vastes réservoirs d'un mètre environ de profondeur sur une demi-hectare de superficie. Elle se concentre dans ces

*chauffoirs* et y dépose des cristaux de sulfate de chaux. Lorsqu'elle commence à abandonner du sel marin, on la fait écouler par des canaux dans d'autres réservoirs un peu moins grands. L'eau dépose du sel lorsque sa densité aréométrique est de 25° environ : jusqu'à 27 ou 28°, le sel qui se dépose est très pur ; on lui donne le nom de *sel de pièces maîtresses*. Il se présente sous la forme de cubes d'une grande blancheur, transparents, compactes, sonores et sans cavités intérieures. Le plus souvent on ne retire pas ce sel des pièces, et l'on continue l'évaporation jusqu'à ce que les eaux refusent de fournir du sel, ce qui arrive lorsqu'elles marquent 32° environ à l'aréomètre. On fait alors écouler les eaux mères ; on enlève le sel avec précaution pour qu'il ne se mêle pas à la terre et aux dépôts organiques du sol, on le met en tas qu'on laisse *se ressuyer* et qu'on transporte ensuite dans les magasins. Tantôt ces magasins ou ces amas de sel, dont le poids s'élève à plusieurs milliers de quintaux, sont construits en plein air ; tantôt ils sont adossés à des murailles et recouverts de briques. Le sel exposé à l'air se purifie en abandonnant des sels déliquescents ; mais il éprouve en même temps une perte qui peut aller jusqu'à 2 ou 3 pour 100.

*Traitement des eaux mères des marais salants.*

Plusieurs chimistes, et notamment Schéele en 1785 et Grenn en 1794, avaient constaté qu'en refroidissant une dissolution contenant du sulfate de magnésie et du sel marin, il se produit des cristaux de sulfate de soude, tandis que l'eau mère retient du chlorure de magnésium. Ils avaient aussi reconnu que les eaux mères des sources salées, abandonnées à l'action du froid pendant l'hiver, laissent déposer une grande quantité de sulfate de soude, dont la production est due à la décomposition réciproque du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium contenus dans ces eaux. On savait aussi depuis longtemps que pendant l'été, après la récolte du sel marin, les eaux mères des marais salants abandonnent quelquefois des cristaux de sulfate de magnésie, tandis que pendant l'hiver il s'en dépose un sel particulier connu des sauniers sous le nom de *sel de Glauber* (sulfate de soude).

Les observations de Schéele et de Grenn sur la formation du sulfate de soude avec les eaux de la mer, celles de Wollaston sur la présence des sels de potasse dans les mêmes eaux, n'avaient amené aucun résultat important au point de vue industriel. Il y a dix ans, M. Balard appela de nouveau l'attention des chimistes et des industriels sur le parti que l'on pouvait tirer des eaux de la mer; il soumit cette question importante à de nouvelles études, et, sous sa direction, plusieurs usines se sont formées pour retirer le sulfate de soude et les sels de potasse des eaux mères des marais salants. Nous allons indiquer les procédés suivis pour l'extraction de ces sels.

Lorsque le lavage du sel marin est terminé, les eaux mères sont amenées sur des tables nouvelles où elles laissent déposer du sulfate de magnésie mêlé de sel marin. Ce dernier sel, dont les variations de température ne modifient pas sensiblement la solubilité, se dépose en petite quantité pendant le jour, par suite de la concentration des liqueurs sous l'influence de la chaleur solaire, tandis que le sulfate de magnésie, qui est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose surtout pendant la nuit. On recueille le mélange et l'on s'en sert pour produire du sulfate de soude. Dans ce but, on en fait une dissolution concentrée qu'on abandonne à l'action du froid pendant l'hiver, sur les tables ou cristallisoirs ordinaires de la saline. La réaction du sulfate de magnésie sur le chlorure de sodium, qui commence déjà à 6 ou 7° au-dessus de 0, donne naissance, à une basse température, à un dépôt abondant de sulfate de soude et à une eau mère chargée de chlorure de magnésium, qu'on fait écouler.

La présence du sel marin diminue considérablement la solubilité du sulfate de soude, soit dans l'eau ordinaire, soit dans l'eau contenant du chlorure de magnésium : on peut utiliser cette propriété pour augmenter le dépôt de sulfate de soude et déterminer plus sûrement la cristallisation de ce sel. (M. Balard.)

Le principe de la fabrication du sulfate de soude avec les eaux mères des marais salants consiste, comme on le voit, à extraire le sulfate de magnésie des eaux mères, puis à former, avec ce sel et un excès de sel marin, du sulfate de soude et du chlorure de magnésium qui reste en dissolution.

La dessiccation du sulfate de soude retiré des eaux mères des marais salants s'opère dans un four double, dont la première partie est destinée à la fabrication de la soude, et dont la seconde reçoit les cristaux de sulfate qu'on dessèche avec la chaleur perdue du premier four. Pour éviter que le sulfate, en éprouvant la fusion aqueuse, ne s'infiltre dans la sole du four, on a soin de la recouvrir d'une couche de sulfate de soude anhydre sur lequel on place le sulfate hydraté.

L'extraction directe du sulfate de soude des eaux de mer peut avoir lieu pendant l'hiver, sans qu'on ait préalablement retiré le sel marin de ces eaux ; mais ce dernier mode de fabrication se trouve soumis à des conditions de température qui ne se présentent pas toujours dans les contrées méridionales ; l'opération ne peut donner de bons résultats qu'autant que le thermomètre descend à plusieurs degrés au-dessous de zéro.

Lorsque les eaux de la mer, concentrées à la manière ordinaire pendant l'été, ont déposé une partie du sel marin qu'elles contiennent, on les conserve dans de vastes réservoirs ou bassins présentant moins de surface, mais beaucoup plus de profondeur que ceux dans lesquels se fait

la cristallisation du sel marin, afin que les eaux pluviales les affaiblissent le moins possible ; ces réservoirs sont construits dans des terrains argileux ; ils communiquent avec des pièces maîtresses où l'on fait écouler les eaux mères pendant l'hiver, en ayant soin que ces eaux n'y occupent qu'une profondeur de quelques décimètres, afin qu'elles se mettent plus facilement en équilibre de température avec l'atmosphère. La cristallisation du sulfate de soude commence à devenir abondante, lorsque les eaux marquent 26 ou 27° à l'aréomètre, et que la température ne dépasse pas — 3 à — 4°.

*Extraction des sels de potasse des eaux mères des marais salants.*

Les eaux mères, qui ont déposé d'abord du sel marin, puis du sulfate de magnésie, sont évaporées de nouveau par la seule action de la chaleur solaire. Elles laissent cristalliser alors un mélange salin, consistant principalement en sulfate double de potasse et de magnésie : $(KO,SO^3)$, $(MgO,SO^3),6HO$. — Une saline de 200 hectares a fourni 200000 kilogrammes de sel double représentant 90 000 kilogrammes de sulfate de potasse pur. (M. Balard.)

Ce sel double peut être employé directement à la fabrication de l'alun. Il suffit en effet de le mêler avec du sulfate d'alumine pour qu'il fournisse de l'alun ne contenant pas sensiblement de fer. On transforme facilement en carbonate de potasse l'alcali contenu dans le sulfate de potasse et de magnésie, par une méthode analogue à celle que l'on emploie pour fabriquer la soude artificielle avec le sulfate de soude.

Les eaux mères marquant 36° à l'aréomètre, soumises à une nouvelle évaporation, laissent déposer un chlorure double de magnésium et de potassium ; ce sel, redissous dans l'eau, se dédouble, pendant l'évaporation à chaud, en chlorure de potassium qui se dépose et en chlorure de magnésium qui reste dans les eaux mères.

Si la production du sulfate de soude au moyen des eaux mères des marais salants présentait un jour assez d'importance pour qu'on cessât de fabriquer ce sel avec le sel marin et l'acide sulfurique, le prix de l'acide chlorhydrique augmenterait considérablement : on pourrait alors se servir du résidu des eaux mères pour faire de l'acide chlorhydrique. En effet, ce résidu contient du chlorhydrate de magnésie ; en le soumettant à l'action de la chaleur il se décompose en produisant de l'acide chlorhydrique et de la magnésie. (Pelouze.)

Les résultats numériques qui suivent permettront d'apprécier l'importance de l'exploitation industrielle des eaux de mer.

Dans une seule saline dont la surface d'évaporation est de 200 hectares et qui fournit environ 20 millions de kilogrammes de sel marin, il doit se concentrer 2 500 000 kilogrammes de sulfate de soude. On en retire

plus du quart, c'est-à-dire plus de 600 000 kilogrammes. La même saline peut fournir 180 000 kilogrammes de sulfate de potasse pur. La potasse que la France consomme à l'état de divers sels, évaluée en sulfate de potasse, atteint le chiffre de 5 millions de kilogrammes environ; pour obtenir cette quantité de potasse, il suffirait donc de consacrer à l'évaporation de l'eau de la mer 5 ou 6000 hectares au plus.

Lorsque le sulfate de soude naturel suffira à la consommation de ce sel en France, il se produira en même temps une quantité de sel de potasse quatre fois plus grande que celle qui est employée dans l'industrie.

Des 23 millions de kilogrammes de soufre qui sont importés annuellement en France, 13 millions de kilogrammes sont employés à transformer le sel marin en sulfate qui sert ensuite à fabriquer la soude.

On trouverait donc dans la fabrication nouvelle du sulfate de soude le moyen de diminuer de moitié l'importation du soufre; et la France, qui tire ses potasses de l'étranger, pourrait à son tour les exporter.

(M. Balard.)

*Extraction du sel par la gelée.*

Dans les pays froids, où l'on ne peut employer la méthode des marais salants, on extrait le sel en exposant l'eau de mer à une température très basse. L'eau se divise en deux parties : l'une se solidifie d'abord, c'est de l'eau presque pure, tandis que l'autre reste liquide et retient en dissolution tous les sels solubles ; en enlevant de temps en temps les glaçons qui se sont formés, on finit par obtenir une eau très chargée de sel que l'on évapore ensuite dans des chaudières.

Le sel obtenu par cette méthode est impur. Ainsi le sel d'Oustkout contient sur 100 parties :

| | |
|---|---|
| Sel marin. . . . . | 74,85 |
| Sulfate de soude. . . . . | 15,20 |
| Chlorure d'aluminium. . . . . | 1,17 |
| Chlorure de calcium. . . . . | 5,21 |
| Chlorure de magnésium. . . . . | 3,57 |
| | 100,00 |

(M. Hess.)

On pourrait préparer des sels beaucoup plus purs en traitant les eaux de la mer par de la chaux avant de les soumettre à l'action du froid ; on précipiterait ainsi la magnésie et l'alumine, et l'on éviterait en grande partie la production du sulfate de soude.

**Usages du chlorure de sodium.**

Les usages du sel marin sont nombreux. Ce sel sert à la préparation

de la soude artificielle et du sulfate de soude ; il est employé, comme nous l'avons dit, dans le vernissage des poteries. Il sert à préparer l'acide chlorhydrique. On l'emploie aussi dans la fabrication des chlorures décolorants pour produire du chlore. L'économie domestique et l'agriculture en consomment de grandes quantités.

---

### BROMURE DE SODIUM. NaBr.

On prépare ce sel comme le bromure de potassium, avec lequel il présente beaucoup d'analogie. Lorsqu'il cristallise au-dessus de 20°, il donne des cristaux cubiques qui sont anhydres ; mais, à une basse température, il peut cristalliser en tables hexagonales qui contiennent 4 équivalents d'eau. (M. Mitscherlich.)

### IODURE DE SODIUM. NaI.

Ce corps se trouve dans les eaux mères des soudes de varech : on peut le préparer en dissolvant de l'iode dans une dissolution concentrée de soude ; on évapore la liqueur, et l'on calcine légèrement le résidu pour décomposer l'iodate qui s'est formé.

Lorsque l'iodure de sodium cristallise à la température de 20° et au-dessus, ses cristaux sont cubiques et anhydres ; mais à une basse température il se dépose, comme le bromure de sodium, en tables hexagonales contenant 4 équivalents d'eau.

L'iodure de sodium est déliquescent ; 100 parties d'eau à 14° dissolvent 173 parties de ce sel. Il est soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il entre d'abord en fusion ; à une température plus élevée, il se volatilise en dégageant une certaine quantité d'iode. Il peut, comme l'iodure de potassium, dissoudre facilement l'iode.

### FLUORURE DE SODIUM. NaFl.

Ce corps est blanc et cristallise en cubes qui sont anhydres. Il est peu soluble dans l'eau ; il exige environ 25 parties d'eau pour se dissoudre : sa solubilité n'augmente pas sensiblement avec la température ; sa dissolution attaque le verre. Le fluorure de sodium est insoluble dans l'alcool.

Il dissout facilement le silice par voie de fusion, et peut se combiner avec 1 équivalent d'acide fluorhydrique pour former un fluorhydrate de fluorure de sodium, cristallisant en rhomboèdres.

On obtient le fluorure de sodium en saturant l'acide fluorhydrique par du carbonate de soude pur.

### CYANURE DE SODIUM. NaCy.

Ce corps présente une grande analogie avec le cyanure de potassium; on le prépare par la même méthode; il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et cristallise difficilement.

---

## SULFURES DE SODIUM.

Les sulfures de sodium correspondent, par leurs propriétés et leur mode de préparation, aux sulfures de potassium.

### MONOSULFURE DE SODIUM. NaS.

| | | |
|---|---|---|
| Na | 287,17 | 58,94 |
| S | 200,00 | 41,06 |
| | 487,17 | 100,00 |

Le monosulfure de sodium cristallise en gros prismes incolores; sa réaction est fortement alcaline; sa saveur est à la fois caustique et sulfureuse. Il contient 9 équivalents d'eau de cristallisation, et produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau. Il est soluble dans l'alcool.

Le monosulfure de sodium se prépare avec facilité; sa dissolution, qui est incolore, se conserve longtemps sans altération sensible: on doit donc le considérer comme un réactif précieux, qu'on peut substituer avec avantage aux autres sulfures solubles.

On prépare le monosulfure de sodium en recevant dans de la soude marquant 36° à l'aréomètre de Baumé (lessive des savonniers) un courant d'acide sulfhydrique produit par l'action de l'acide chlorhydrique étendu de 3 parties d'eau sur les sulfures de baryum ou de strontium. Ces sulfures s'obtiennent en chauffant le sulfate de baryte ou de strontiane avec du charbon.

Le tube qui amène le gaz dans la soude doit être d'un très large diamètre, afin que les cristaux de sulfure ne l'obstruent pas.

L'hydrogène sulfuré est absorbé complétement, quelle que soit la rapidité avec laquelle il arrive dans la dissolution alcaline. 2 litres de lessive des savonniers exigent deux ou trois heures pour arriver à une saturation complète. La liqueur ne tarde pas alors à se prendre en une masse cristalline qu'on égoutte et qu'on fait ensuite redissoudre à chaud.

On obtient par le refroidissement de cette dissolution de beaux cristaux de sulfure de sodium pur.

---

**AZOTATE DE SOUDE.** $NaO,AzO^5$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| NaO | 387,17 | | 36,81 |
| $AzO^5$ | 675,00 | | 63,19 |
| | 1062,17 | | 100,00 |

On donne souvent à l'azotate de soude le nom de *nitre cubique* ou *quadrangulaire*. Ce sel est incolore, et cristallise en rhomboèdres qui se rapprochent beaucoup du cube; ses cristaux sont anhydres. Lorsqu'on soumet l'azotate de soude à l'action de la chaleur, il se décompose d'abord en azotite, et se transforme ensuite en soude anhydre.

La solubilité de ce sel a été déterminée à diverses températures :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à — | 6° | dissolvent | 63,1 | d'azotate de soude. |
| — | à | 0° | — | 80,0 | — |
| — | à + | 10° | — | 22,7 | — |
| — | à + | 16° | — | 55,0 | — |
| — | à + | 119° | — | 218,5 | — |

(M. Marx.)

Ces résultats singuliers demanderaient à être vérifiés. On voit que ce sel serait plus soluble à la température de 0° qu'à la température ordinaire.

L'azotate de soude est très peu soluble dans l'alcool.

L'azotate de soude est hygroscopique ; aussi n'a-t-on jamais pu le faire entrer dans la confection de la poudre.

**État naturel.**

L'azotate de soude existe dans la nature. On le trouve en abondance au Pérou, où il est disséminé dans une argile presque à fleur du sol ; il forme ainsi une couche mince, mais d'une étendue très considérable (plus de 100 lieues carrées).

L'azotate de soude du Pérou n'est pas pur ; il est mêlé avec d'autres sels de soude ; il présente la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Azotate de soude | 64,98 |
| Sulfate de soude | 3,00 |
| Chlorure de sodium | 28,69 |
| Iodure de sodium | 0,63 |
| Marne mélangée | 2,70 |
| | 100,00 |

(M. Hayes.)

Le gisement de nitrate de soude du Pérou est activement exploité depuis plusieurs années.

**Usages.**

L'azotate de soude est employé dans la fabrication de l'acide azotique : cet acide se prépare, comme on le sait, en décomposant l'azotate de soude

par l'acide sulfurique. Ce sel donne, à poids égal, plus d'acide azotique que l'azotate de potasse, car l'équivalent de la soude est plus léger que celui de la potasse.

M. Kuhlmann a proposé l'emploi de l'azotate de soude dans l'agriculture comme engrais.

Ce sel sert aussi à la fabrication de l'azotate de potasse. (Voy. *Nitre.*)

Une poudre formée de 5 parties d'azotate de soude, 1 partie de soufre et 5 parties de charbon, brûle avec une belle flamme d'un jaune orangé; on l'emploie dans les feux d'artifice.

---

**SULFATE DE SOUDE.** $NaO,SO^3,10HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| NaO | 387,17 | | 43,64 |
| $SO^3$ | 500,00 | | 56,36 |
| | 887,17 | | 100,00 |

Le sulfate de soude, appelé quelquefois *sel de Glauber*, est incolore, et d'une saveur fraîche et amère; il cristallise en grands prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres, qui contiennent une quantité d'eau représentée par 10 équivalents, ou par 56 pour 100 de leur poids.

Ce sel, exposé à l'air, s'effleurit; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, et présente ensuite le phénomène de la fusion ignée.

Il est indécomposable par la chaleur.

La solubilité du sulfate de soude a été déterminée à diverses températures :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à 0° | dissolvent | 5,02 | de sulfate de soude anhydre. |
| — | à 17°,91 | — | 16,73 | — |
| — | à 30°,75 | — | 43,05 | — |
| — | à 32°,7 | — | 50,65 | — |
| — | à 33°,9 | — | 50,04 | — |
| — | à 50°,4 | — | 46,82 | — |
| — | à 103°,1 | — | 42,65 | — |

(GAY-LUSSAC.)

La solubilité du sulfate de soude augmente, comme on le voit, avec la température jusqu'à 32°,7, et, à partir de ce point, elle diminue jusqu'à 103°,1; c'est à cette température que la dissolution saturée de sulfate de soude entre en ébullition.

Les cristaux de sulfate de soude qui se déposent à la température ordinaire contiennent, comme nous l'avons dit précédemment, 10 équivalents

d'eau; mais ceux qui prennent naissance dans une liqueur dont la température dépasse 33° sont anhydres.

Si l'on introduit une dissolution de sulfate de soude saturée à 33° dans un tube de verre effilé, et qu'on fasse bouillir cette dissolution afin de chasser la petite quantité d'air qui reste dans le tube, puis que l'on ferme à la lampe l'extrémité effilée du tube lorsque la liqueur est en ébullition, la dissolution qui se trouve renfermée dans le tube à l'abri du contact de l'air ne cristallise pas par le refroidissement; on peut même agiter le liquide sans déterminer la cristallisation; mais si l'on casse la pointe du tube, le sulfate de soude se dépose aussitôt. Au moment de la cristallisation, la liqueur s'échauffe sensiblement, et le sulfate de soude qui cristallise est souvent anhydre.

Ce phénomène dépend plutôt de la présence de l'air atmosphérique que de la pression : on empêche, en effet, la dissolution de sulfate de soude saturée à 33° de cristalliser, quand on la recouvre d'une couche d'huile ou d'essence de térébenthine qui la préserve du contact de l'air; mais dès qu'on enlève l'huile, ou qu'on agite la liqueur avec une baguette, elle se prend en une masse cristalline. (Gay-Lussac.)

Les dissolutions de sulfate de soude se maintiennent à l'état de sursaturation, même quand elles ne sont pas renfermées dans des tubes scellés à la lampe ; il suffit qu'en se refroidissant elles soient en contact avec un volume d'air limité. Ainsi les dissolutions de sulfate de soude restent sursaturées quand on ferme les fioles qui les contiennent avec un bouchon de liége, ou qu'on les recouvre avec une capsule renversée ; il en est de même quand on laisse refroidir les dissolutions dans des capsules placées sous des cloches dont la capacité ne dépasse pas 5 ou 6 litres ; ces cloches sont simplement posées sur une table, de sorte que l'air peut pénétrer dans leur intérieur, mais il ne s'y renouvelle que difficilement. L'état hygrométrique de l'air n'exerce aucune influence sur le phénomène de la sursaturation, qui se maintient quand on place sous la cloche un vase plein d'eau ou d'une matière desséchante, comme le chlorure de calcium. Une dissolution sursaturée de sulfate de soude reste longtemps sans cristalliser dans un tube ouvert d'un diamètre un peu faible, lorsque la température extérieure n'est pas très basse.

Nous avons dit précédemment qu'une dissolution sursaturée de sulfate de soude se prend en masse quand on la touche avec une baguette de verre, de cuivre, de zinc, de fer ou de tout autre corps qui n'agisse pas chimiquement sur elle ; mais une baguette chauffée à 40° ne détermine plus la cristallisation ; il en est de même des fragments de verre ou de métal qu'on introduit dans la dissolution chaude et qu'on y laisse après qu'elle s'est refroidie. Une baguette chauffée, puis refroidie dans un volume d'air limité, ne recouvre pas la propriété de déterminer la cristallisation : pour le prouver, il suffit de chauffer une baguette et de

l'introduire dans un flacon que l'on ferme avec un bouchon fixé à la baguette; lorsqu'elle est froide, on la porte rapidement sur une fiole contenant une dissolution sursaturée, et on la fait descendre jusqu'au contact du liquide; la cristallisation n'a pas lieu, mais elle s'opère instantanément lorsqu'on a exposé la baguette pendant quelques instants à l'air libre avant de l'introduire dans la fiole. Les baguettes mouillées dans l'eau froide perdent la propriété de déterminer la cristallisation et la recouvrent quand on les laisse sécher à l'air libre.

Si l'on ferme une fiole contenant une dissolution saturée avec un bouchon traversé par deux tubes recourbés, et qu'on fasse arriver de l'eau sous forme de jet par l'un des tubes en aspirant par l'autre, la cristallisation ne s'opère pas; mais si l'on fait la même expérience avec de l'alcool froid, la dissolution se prend en masse. L'alcool chauffé à 40° ne produit d'abord aucun effet; au bout de quelques jours il s'empare d'une certaine quantité d'eau et détermine une abondante cristallisation d'un hydrate $NaO,SO^3,7HO$ dont nous parlerons plus loin.

L'air atmosphérique que l'on fait passer à travers une dissolution sursaturée de sulfate de soude produit la cristallisation de toute la masse, pourvu qu'on le prenne dans l'état où il se trouve dans l'atmosphère; l'air qui a traversé des tubes desséchants, des tubes contenant de la ponce humectée d'eau pure, ou même une série de flacons vides ou un tube rempli de coton, a complétement perdu la propriété de déterminer la cristallisation.

La cause de ces phénomènes singuliers est complétement inconnue. L'électricité ne paraît jouer aucun rôle dans les actions de ce genre; quand on fait passer un courant électrique dans une dissolution sursaturée de sulfate de soude, on voit se dégager des bulles de gaz provenant de la décomposition de l'eau et la cristallisation ne s'opère pas. De plus, la sursaturation ne peut pas être attribuée à la présence de l'électricité libre dans la dissolution, car cet état se maintient quand on fait communiquer la dissolution avec le sol au moyen de fils de platine.

Les dissolutions sursaturées de sulfate de soude laissent déposer, à la température de 6° ou 7°, des cristaux transparents d'un hydrate particulier $NaO,SO^3,7HO$, qui se redissolvent peu à peu lorsque la température s'élève à 20° et que l'on agite la dissolution. On peut préparer facilement cet hydrate au moyen de l'alcool, comme nous l'avons dit plus haut. Il présente la propriété de devenir rapidement opaque quand on le touche avec une baguette ou qu'on le laisse au contact de l'air pendant quelques instants.

L'eau mère des cristaux de l'hydrate $NaO,SO^3,7HO$ est toujours à l'état de dissolution sursaturée; en effet, quand on la touche avec une baguette ou qu'on la verse dans une capsule, elle se prend en une masse de cristaux qui présente la composition de l'hydrate ordinaire $NaO,SO^3,10HO$.

Cette eau mère retient des quantités de sel qui sont sensiblement constantes pour la même température, quelles que soient les proportions d'eau et de sulfate de soude employées pour préparer les dissolutions ; de sorte que le sulfate de soude à l'état de dissolution sursaturée paraît avoir une solubilité qui lui est propre et qui est bien plus grande que celle du sulfate dans son état ordinaire. Voici un tableau comparatif de la solubilité de ces deux sels :

| TEMPÉRATURES. | QUANTITÉS DE SEL ANHYDRE sur 100 parties d'eau. | | TEMPÉRATURES. | QUANTITÉS DE SEL ANHYDRE sur 100 parties d'eau. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | DISSOLUTION saturée. | DISSOLUTION sursaturée. | | DISSOLUTION saturée. | DISSOLUTION sursaturée. |
| 0° | 5,02 | 19,62 | 17° | 15,60 | 39,99 |
| 10 | 9,30 | 30,49 | 18 | 16,80 | 41,63 |
| 13 | 11,20 | 34,27 | 19 | 18,10 | 43,35 |
| 16 | 14,30 | 38,73 | 20 | 19,50 | 44,73 |

(M. H. LOEWEL.)

Le sulfate de soude, en se dissolvant dans l'eau, et surtout dans l'acide chlorhydrique, produit un froid considérable. On peut, avec un pareil mélange, obtenir de la glace à peu de frais. Les proportions qu'on doit préférer sont les suivantes :

Sulfate de soude. . . . . 1500 gr.
Acide chlorhydrique. . . . . 1200

L'opération se fait dans un appareil spécial qu'on a nommé *glacière des familles*. Un cylindre creux de métal reçoit le mélange réfrigérant. Ce cylindre est entouré d'une enveloppe à double fond, contenant de l'eau qui se transforme pendant l'opération en une masse de glace ; on fait plonger, en outre, dans le mélange réfrigérant, une boîte métallique pleine d'eau qui se convertit aussi en glace. Ce n'est qu'après plusieurs opérations successives que l'on obtient quelques kilogrammes de glace. On estime que la glace préparée par ce moyen revient à 40 centimes environ le kilogramme.

**État naturel. — Préparation.**

Le sulfate de soude anhydre se rencontre quelquefois dans la nature ; on lui a donné le nom de *thenardite*.

Ce sel existe, en même temps que le chlorure de sodium, dans certaines eaux de sources, et se dépose par l'évaporation à l'état de sulfate double de soude et de chaux. Dans les salines, on donne à ce dépôt le nom de *schlot*.

Le schlot traité par l'eau est décomposé en sulfate de chaux, qui est peu soluble, et en sulfate de soude, qui reste dans l'eau et peut cristalliser.

On prépare ordinairement le sulfate de soude en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique :

$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

La décomposition du sel marin par l'acide sulfurique s'opère en grand dans des cylindres de fonte qui communiquent avec une série de bonbonnes contenant de l'eau destinée à condenser l'acide chlorhydrique.

Les premières bonbonnes s'échauffent beaucoup et doivent plonger dans de l'eau qui se renouvelle lentement (pl. XI, fig. 1 et 2).

On met dans chaque cylindre 80 kilogrammes de sel marin (1) et 64 kilogrammes d'acide sulfurique à 64°. On verse l'acide par un entonnoir H, à douille recourbée (pl. XI, fig. 4). Dans quelques usines on a donné à ces cylindres des dimensions qui permettent de décomposer à la fois 200 kilogrammes de sel marin.

Dans la plupart des fabriques montées sur une grande échelle, la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin s'opère dans un four à réverbère, et souvent même on fait dans le même four la soude brute et le sulfate de soude. Dans ce cas le four est double, et la sole est divisée en deux compartiments elliptiques. La première partie de la sole est destinée à la fabrication de la soude, la seconde au sulfate de soude.

La sole qui sert à la production du sulfate de soude est de grès, celle qui est destinée à la soude est construite en briques.

Dans ce mode de fabrication, les vapeurs acides et les produits de la combustion se trouvent mélangés; l'acide chlorhydrique est alors difficile à condenser, il se dégage en partie dans l'atmosphère et devient nuisible à la végétation. Pour retenir l'acide chlorhydrique, on fait circuler les vapeurs dans une série de longs conduits de maçonnerie, contenant de l'eau ou du carbonate de chaux. Dans les fabriques établies sur des terrains calcaires, ces conduits sont creusés dans le sol.

La décomposition du sulfate de soude dans les fours a reçu de récentes améliorations sous le double rapport de la salubrité de l'opération et de la production de l'acide chlorhydrique (pl. XXI, fig. 1 et 2).

La décomposition du sel se fait dans des fours à réverbère dont l'intérieur est divisé en deux compartiments séparés par une cloison de maçonnerie; les deux parties du four peuvent être mises à volonté en

(1) D'après les anciens règlements de l'administration des douanes, le sel marin qui sert à la fabrication du sulfate de soude était mêlé à 17 pour 100 de sulfate de soude, 1/2 pour 100 de charbon de bois, et 1/4 pour 100 de goudron. Aujourd'hui le sel employé dans l'industrie est soumis à un droit de 10 francs par 100 kilogrammes, comme le sel destiné aux usages domestiques; le sel employé dans l'industrie n'est donc plus mélangé à des corps étrangers.

communication par une ouverture munie d'un registre et pratiquée dans la cloison. Dans le compartiment le plus éloigné du feu se loge une chaudière épaisse de plomb où se fait la décomposition du sel, et l'acide chlorhydrique qui se dégage est dirigé dans une série de grandes bonbonnes.

La chaudière de plomb est chauffée par les produits de la combustion du foyer, qui, après avoir traversé le premier compartiment, sont dirigés par des canaux au-dessous de cette chaudière, et se rendent ensuite dans une cheminée d'appel en traversant une série de bonbonnes où se condense la petite quantité d'acide entraînée. Lorsque le mélange d'acide et de sel qui se trouve dans la chaudière est devenu pâteux, on le porte avec des pelles creuses dans le compartiment placé près du foyer, au moyen de l'ouverture qui est restée fermée pendant tout le reste de l'opération. La décomposition s'achève alors, et le sulfate de soude est calciné au rouge.

Voici la description détaillée du four employé par M. Kuhlmann :

A, foyer. B, four de briques réfractaires où le sulfate est calciné au rouge. C, chaudière de plomb engagée dans la maçonnerie et placée sur des plaques de fonte ; cette chaudière peut être également de fonte lorsque le sulfate n'est pas destiné à la fabrication du verre. D, registre qui est levé au moment où le sulfate, encore pâteux, est porté, au moyen de pelles, de la chaudière au four à calciner. E, conduit de maçonnerie servant au dégagement des vapeurs acides provenant de la décomposition dans la chaudière. F, trou pratiqué dans la maçonnerie pour recevoir l'entonnoir au moyen duquel l'acide est introduit dans la chaudière ; ce trou peut être pratiqué dans la voûte du four lorsque l'acide s'écoule d'un réservoir suffisamment élevé. G, carneau vertical servant à conduire la fumée, mêlée de vapeurs acides, du four à calciner sous la chaudière et ensuite dans des appareils de condensation en communication avec la cheminée. HH, prolongements de ces carneaux, formant circulation au-dessous de la chaudière. I, porte de plomb ou de fer qu'on enlève pour remuer le mélange de sel et d'acide ; cette porte sert aussi à l'enfournement du sel marin lorsque ce corps n'est pas jeté dans la chaudière au moyen d'une trappe surmontée d'un entonnoir traversant la voûte du four dans sa partie supérieure ; enfin, c'est par cette porte que se fait le transport, au moyen de pelles, du sulfate encore pâteux dans le four à calciner, lorsque le registre est ouvert. K, porte servant à retourner le sulfate dans le four à calciner et à le faire tomber dans une cave où il se refroidit, par une ouverture pratiquée dans la sole du four et habituellement fermée par une plaque de fer.

Par le procédé des cylindres on obtient 125 à 130 parties d'acide chlorhydrique à 22° pour 100 de sel ; par le procédé des fours à double compartiment, en opérant avec lenteur, on condense 105 à 110 d'acide chlorhydrique pour 100 de sel.

**État naturel.**

Le sulfate de soude existe dans les eaux mères des marais salants, d'où l'on peut le retirer, comme nous l'avons dit en traitant du sel marin. Il se trouve en efflorescences sur quelques laves du Vésuve ; il existe sur les parois de certaines mines ; on le rencontre en quantité assez considérable dans les eaux de plusieurs lacs de l'Autriche et de la basse Hongrie.

On a trouvé le sulfate de soude à l'état anhydre dans les environs de Madrid ; ce minéral a reçu le nom de *thenardite*. (M. Casaseca.)

**Usages.**

Les usages de sulfate de soude sont importants ; ce sel sert principalement à la fabrication de la soude artificielle et du verre.

Il est employé en médecine comme purgatif.

---

**BISULFATE DE SOUDE.** $NaO,(SO^3)^2,3HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| NaO | 387,17 | | 27,91 |
| $2SO^3$ | 1000,00 | | 72,09 |
| | 1387,17 | | 100,00 |

Le bisulfate de soude est très soluble dans l'eau ; il cristallise en prismes déliés qui sont légèrement déliquescents ; sa réaction est fortement acide : chauffé à une température d'un rouge sombre, il abandonne d'abord son eau de cristallisation et dégage ensuite de l'acide sulfurique anhydre.

On obtient ce sel en traitant le sulfate de soude anhydre par l'acide sulfurique monohydraté.

Le bisulfate de soude peut servir à préparer l'acide sulfurique fumant, et, par suite, l'acide sulfurique anhydre, par la distillation de l'acide fumant.

---

**SULFITE DE SOUDE.** $NaO,SO^2,10HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| NaO | 387,17 | | 49,18 |
| $SO^2$ | 400,00 | | 50,82 |
| | 787,17 | | 100,00 |

Le sulfite neutre de soude cristallise en prismes obliques qui contiennent 10 équivalents d'eau. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose et laisse un résidu de sulfate de soude et de sulfure de sodium ; sa réaction est faiblement alcaline ; sa saveur est sulfureuse. On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de carbonate de soude.

Il existe un bisulfite de soude, qui a pour formule : $NaO,2SO^2$. Ce sel se présente en cristaux irréguliers et opaques ; sa réaction est acide ; lorsqu'on le chauffe, il décrépite et fond en se décomposant.

### Fabrication des sulfites.

Jusque dans ces dernières années, les sulfites n'avaient pas encore d'usages assez nombreux pour que l'on dût entreprendre de les fabriquer sur une grande échelle ; mais actuellement diverses applications récentes des sulfites ont rendu nécessaire la préparation industrielle de ces sels.

On peut obtenir en grand les sulfites de chaux et de soude en faisant arriver un courant d'acide sulfureux sur de la chaux hydratée ou sur des cristaux de carbonate de soude humectés ; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur. L'acide sulfureux est produit par la combustion du soufre dans un foyer à tirage continu ; la chaux ou le carbonate de soude sont placés dans des caisses cloisonnées, et présentent au gaz une grande surface absorbante. (M. Kuhlmann.)

Cette préparation des sulfites s'adjoint facilement à la fabrication de l'acide sulfurique ; on peut en effet faire entrer dans les chambres de plomb l'excès d'acide sulfureux entraîné par l'air après la saturation des alcalis.

### Usage des sulfites.

L'emploi des sulfites préparés par un procédé économique peut prendre un grand développement. Déjà ces sels sont employés sous le nom d'*antichlore* pour enlever aux fils, aux tissus ou à la pâte de papier l'odeur de chlore qu'ils contractent par le blanchiment. En ajoutant aux vins blancs, au moment de leur mise en bouteilles, une très petite quantité de sulfite de soude ou de sulfite de chaux, on empêche ces vins de brunir à l'air (M. Kuhlmann). Les sulfites peuvent servir aussi dans la fabrication du sucre de betterave, pour enlever tout germe de fermentation dans le lavage des sacs et des ustensiles. L'addition des sulfites à la pulpe de betterave l'empêche de se colorer à l'air, et permet de conserver les sucs pendant un certain temps sans qu'ils fermentent, lorsque le travail ne s'exécute pas avec assez de rapidité.

---

### HYPOSULFITE DE SOUDE. $NaO,S^2O^2,5HO$.

| | | |
|---|---|---|
| NaO. . . . . | 387,17 . . . . . | 39,22 |
| $S^2O^2$. . . . . | 600,00 . . . . . | 60,78 |
| | 987,17 | 100,00 |

Ce sel a été découvert en 1802 par Vauquelin, dans les résidus de la fabrication de la soude artificielle.

Il est incolore, inodore, inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il cristallise en grands prismes rhomboïdaux terminés à chacune de leurs extrémités par une face oblique ; les arêtes aiguës de ces cristaux sont remplacées par des faces.

Lorsqu'on chauffe l'hyposulfite de soude en vases clos, il éprouve d'abord la fusion aqueuse, puis il se décompose en pentasulfure de sodium et en sulfate de soude :

$$4(NaO,S^2O^2) = 3(NaO,SO^3) + NaS^5.$$

L'hyposulfite de soude dissout très facilement l'oxyde de mercure ; la liqueur devient fortement alcaline ; il se forme un sel double qui se décompose aisément en abandonnant du sulfure de mercure. L'hyposulfite de soude dissout également le chlorure d'argent et forme un hyposulfite double de soude et d'oxyde d'argent.

Lorsqu'on traite l'hyposulfite de soude par le chlorure d'or, il se fait du tétrathionate de soude, du chlorure de sodium et un hyposulfite double de soude et de protoxyde d'or. Ce dernier sel est employé aujourd'hui pour fixer les images daguerriennes; il a pour formule :

$$(Au^2O,S^2O^2),\ 3(NaO,S^2O^2),4HO.$$ (MM. Fordos et Gélis.)

**Préparation. — Usages.**

On peut obtenir l'hyposulfite de soude :

1° En exposant pendant longtemps au contact de l'air les différents sulfures de sodium.

2° En faisant passer de l'acide sulfureux dans une dissolution de pentasulfure de sodium et en continuant le dégagement jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée.

3° Le procédé le plus simple et en même temps celui qui fournit le sel le plus pur, consiste à saturer de soufre une dissolution de sulfite neutre de soude à l'aide de l'ébullition, à évaporer la liqueur et à la laisser cristalliser spontanément.

L'hyposulfite de soude est très employé en photographie. Depuis quelque temps on a utilisé ce sel dans l'art des embaumements.

## CHLORATE DE SOUDE. $NaO,ClO^5$.

Le chlorate de soude est soluble dans 3 fois son poids d'eau froide et encore plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool le dissout également en grande quantité.

Ce sel se produit lorsqu'on fait agir le chlore sur la soude caustique ou

le carbonate de soude; mais on le sépare difficilement du chlorure de sodium qui se forme dans cette réaction.

On peut préparer le chlorate de soude en décomposant le chlorate de potasse par l'hydrofluosilicate ou le bitartrate de soude. On obtient également du chlorate de soude en décomposant par le carbonate de soude le chlorate d'ammoniaque, qu'on produit en précipitant par l'alcool un mélange de chlorate de potasse et de sulfate d'ammoniaque. (M. Wittstein.)

### IODATE DE SOUDE. $NaO,IO^5$.

Ce sel présente une grande analogie avec l'iodate de potasse; on le prépare comme ce dernier sel, en remplaçant la potasse par la soude.

L'iodate de soude s'unit à l'eau en plusieurs proportions ; il se combine aussi avec plusieurs équivalents d'acide iodique pour former des iodates acides qui sont incristallisables. (M. Millon.)

L'iodate de soude peut se combiner avec l'iodure et le chlorure de sodium et former ainsi les deux composés : $(NaO,IO^5)$, $NaI,20HO$; $(NaO,IO^5)$, $NaCl,12HO$.

### PERIODATE DE SOUDE. $NaO,IO^7$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| NaO. . . . . | 387,17 | . . . . . | 14,48 |
| $IO^7$. . . . . | 2286,00 | . . . . . | 85,52 |
| | 2673,17 | | 100,00 |

Ce sel est blanc et cristallin. Il est décomposable par la chaleur; lorsqu'on le chauffe, il dégage 8 équivalents d'oxygène et donne de l'iodure de sodium.

Il existe un periodate de soude basique $(NaO)^2,IO^7$, remarquable par son peu de solubilité dans l'eau et qu'on emploie pour caractériser la soude. Ce sel s'obtient en ajoutant environ 3 équivalents de soude à 1 équivalent d'iodate de soude, en dissolvant le mélange dans une petite quantité d'eau et faisant passer dans la liqueur un courant de chlore jusqu'à refus.

---

### CARBONATE DE SOUDE. $NaO,CO^2,10HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| NaO. . . . . | 387,17 | . . . . . | 58,47 |
| $CO^2$. . . . . | 275,00 | . . . . . | 41,53 |
| | 662,17 | | 100,00 |

Le carbonate de soude est un sel incolore, inodore, d'une saveur âcre et légèrement caustique, d'une réaction alcaline. Il est très soluble dans

l'eau bouillante, et cristallise en gros prismes rhomboïdaux qui contiennent 10 équivalents ou 62,69 pour 100 d'eau. Le carbonate de soude est insoluble dans l'alcool.

La solubilité du carbonate de soude dans l'eau a été déterminée à diverses températures :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau à | 0° | dissolvent | 7,08 | de carbonate de soude. |
| — | à 10° | — | 16,66 | — |
| — | à 20° | — | 25,83 | — |
| — | à 25° | — | 30,83 | — |
| — | à 30° | — | 35,90 | — |
| — | à 104° | — | 48,50 | — |

(M. Poggiale.)

Exposé à l'air, le carbonate de soude perd une partie de son eau de cristallisation, et s'effleurit. A 100°, il dégage ses 10 équivalents d'eau et subit, vers le rouge vif, la fusion ignée, sans éprouver d'ailleurs aucune décomposition.

Si au lieu de chauffer le carbonate de soude à la température de 100°, on le maintient à 34°, il éprouve la fusion aqueuse ; en évaporant la masse fluide à 70 ou 80°, on obtient des prismes quadrilatères, contenant 1 équivalent ou 14,77 pour 100 d'eau.

Ce carbonate monohydraté exposé à l'air reprend 4 équivalents d'eau et forme un carbonate de soude, $NaO,CO^2,5HO$, qui se produit aussi quand on abandonne à l'air le carbonate cristallisé.

Les eaux mères d'où le sel monohydraté s'est déposé, étant évaporées vers 34°, donnent également des cristaux qui contiennent 5 équivalents d'eau : ces cristaux, très peu altérables à l'air, dérivent d'un octaèdre à base rhombe.

Les dissolutions sursaturées de carbonate de soude abandonnent dans certaines circonstances des cristaux qui contiennent 7 équivalents d'eau.

On a signalé un autre hydrate ayant pour formule $NaO,CO^2,9HO$.

Enfin, lorsqu'on maintient à — 20° une dissolution de carbonate de soude et qu'on laisse l'eau congelée se liquéfier à l'air, on obtient des cristaux qui contiennent 15 équivalents d'eau. (M. Jacquelain.)

En résumé, on voit qu'il existe six combinaisons formées par l'eau avec le carbonate de soude :

$NaO,CO^2,HO$ ;
$NaO,CO^2,5HO$ ;
$NaO,CO^2,7HO$ ;
$NaO,CO^2,9HO$ ;
$NaO,CO^2,10HO$ ;
$NaO,CO^2,15HO$.

L'hydrate qui a pour formule $NaO,CO^2,10HO$ est le mieux connu ; c'est

lui qui se dépose d'une dissolution de carbonate de soude qui cristallise à la température ordinaire.

Les dissolutions de carbonate de soude peuvent prendre l'état de sursaturation et présenter des phénomènes analogues à ceux que nous avons décrits pour le sulfate de soude. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution saturée de carbonate de soude, elle laisse déposer de petits cristaux prismatiques; la fiole qui contient la dissolution étant bouchée et abandonnée au refroidissement, il ne se fait pas de cristallisation si la température extérieure se maintient entre 18 et 25°; mais lorsque cette température s'abaisse au-dessous de + 8°, la dissolution se prend en une masse de cristaux qui présentent la forme de tables carrées, minces, et dont la composition correspond à la formule $NaO,CO^2,7HO$. Cet hydrate se forme dans d'autres circonstances, et notamment lorsqu'on laisse refroidir à l'air une dissolution bouillante et saturée de carbonate de soude, la température extérieure étant au-dessus de 25°. La dissolution sursaturée abandonne des cristaux rhomboédriques transparents, si la température ambiante se maintient entre 10 et 16°; ces cristaux se redissolvent par l'agitation, à la température de 21 à 22°, et se forment de nouveau, quand la température s'abaisse au-dessous de 19°. Ils présentent d'ailleurs la même composition que l'hydrate cristallisé en tables, mais il sont beaucoup plus solubles et deviennent complétement opaques par le contact de l'air ou d'un autre corps.

Voici un tableau comparatif de la solubilité de ces deux sels :

| TEMPÉRATURES. | QUANTITÉS DE SEL ANHYDRE pour 100 parties d'eau. | | TEMPÉRATURES. | QUANTITÉS DE SEL ANHYDRE pour 100 parties d'eau. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $NaO,CO^2,7HO$ en tables. | $NaO,CO^2,7HO$ en rhomboèdres. | | $NaO,CO^2,7HO$ en tables. | $NaO,CO^2,7HO$ en rhomboèdres. |
| 0° | 20,39 | 31,93 | 20° | 38,55 | 45,79 |
| 10° | 26,33 | 37,85 | 25° | 38,07 | » |
| 15° | 29,58 | 41,55 | 30° | 43,45 | » |

(M. H. Loewel.)

Le carbonate de soude est décomposé à la chaleur rouge par la vapeur d'eau qui en dégage tout l'acide carbonique et produit de l'hydrate de soude $NaO,HO$.

La silice, chauffée avec le carbonate de soude, forme du silicate de soude et l'acide carbonique se dégage.

Le phosphore agit sur ce sel, comme sur le carbonate de potasse, à une

température élevée ; il s'empare de l'oxygène de l'acide carbonique, et met à nu le carbone en produisant du phosphate de soude.

La chaux, la baryte, la strontiane et la magnésie, décomposent le carbonate de soude en présence de l'eau, s'emparent de l'acide carbonique et isolent la soude.

### Fabrication du carbonate de soude.

Pendant longtemps le carbonate de soude employé dans l'industrie était retiré, soit des plantes marines, comme les fucus, les varechs, soit de certaines plantes terrestres, comme la barille ou *Salsola soda*, qui croissent sur les bords de la mer ou dans des terrains imprégnés de sel. On brûlait ces plantes, et l'on retirait de leurs cendres, par la lixiviation et l'évaporation, des sels plus ou moins riches en carbonate de soude, qui portaient les noms de *soudes de varech*, *soudes d'Alicante*, *de Carthagène*, *de Malaga*, *de Narbonne*, *d'Aigues-Mortes*. L'exploitation de ces soudes naturelles est devenue presque nulle, depuis que Leblanc a donné le moyen d'obtenir artificiellement le carbonate de soude en décomposant par la craie et le charbon, à l'aide de la chaleur, le sulfate de soude que l'on produit en traitant le sel marin par l'acide sulfurique.

Cette découverte est considérée à juste titre comme l'une des plus importantes qui aient jamais été faites dans les arts chimiques. Le procédé de Leblanc, perfectionné par d'Arcet et Anfrye, est aujourd'hui employé exclusivement pour la fabrication du carbonate de soude. Nous le décrirons avec quelques détails.

On introduit dans un fourneau à réverbère de forme elliptique, dont la sole construite en briques réfractaires présente une grande surface, un mélange grossier de 400 kilogrammes de sulfate de soude anhydre, 400 kilogrammes de craie desséchée, et 135 à 140 kilogrammes de charbon de terre qu'on a réduit partie en poussière, partie en escarbilles (pl. XXII, fig. 1 et 2).

Le mélange est brassé de temps en temps avec un ringard de fer ; il se ramollit à une température rouge, acquiert peu à peu une consistance pâteuse, en laissant dégager une grande quantité de gaz qui brûle avec une flamme bleue. Après quatre ou cinq heures de calcination, le mélange demi-fluide est brassé de nouveau, ramené sur les bords du fourneau avec un râteau de fer, et introduit dans une espèce de brouette de tôle épaisse, où on le laisse se refroidir. Ce produit est appelé *soude artificielle brute*. Le mélange ci-dessus indiqué donne de 550 à 600 kilogrammes de soude brute, marquant de 38 à 40° à l'aréomètre. Deux ouvriers peuvent en fabriquer plusieurs milliers de kilogrammes par jour.

Le tableau suivant donne la composition de trois variétés de soude brute provenant de diverses fabriques :

| | SOUDE de CHESHIRE. (M. Brown.) | SOUDE de NEWCASTLE. (M. Richardson.) | SOUDE de CASSEL. (M. Unger.) |
|---|---|---|---|
| Carbonate de soude. . | 35,64 | 9,89 | 23,57 |
| Soude caustique. . . . | 0,60 | 25,50 (hydrate) | 11,12 (hydrate) |
| Aluminate de soude. . | 2,35 | » | » |
| Sulfure de sodium. . . | 1,13 | » | » |
| Chlorure de sodium . . | 1,91 | 0,60 | 2,54 |
| Outremer . . . . . | 0,29 | » | » |
| Carbonate de chaux. . | » | 15,67 | 12,90 |
| Oxysulfure de calcium. | 29,17 | 35,57 | 34,76 |
| Potasse caustique . . . | 6,30 | » | » |
| Sable . . . . . | 4,28 | 0,44 | 2,02 |
| Sulfure de fer. . . . . | 4,91 | 1,22 | 2,45 |
| Sulfate de magnésie. . | 3,74 | » | » |
| Silicate de magnésie. . | » | 0,88 | 4,74 |
| Sulfate de soude. . . . | 1,16 | 3,64 | 1,99 |
| Charbon. . . . . | 7,99 | 4,28 | 1,59 |
| Eau hygrométrique . . | 0,70 | 2,17 | 2,10 |

La soude brute est d'un gris bleuâtre; elle est un peu poreuse; exposée à l'air humide, elle se délite et devient friable. Lorsque sa fabrication est récente, elle présente une assez grande dureté. On la pulvérise quand elle s'est délitée, ou on la concasse, puis on la soumet à l'action de l'eau chaude, qui dissout toutes les parties solubles qu'elle contient. Le sulfure ou l'oxysulfure de calcium, le charbon en excès, sont séparés par décantation. La dissolution est évaporée dans des chaudières de fer. Le carbonate de soude se précipite au fond des chaudières; on l'enlève avec des écumoires à mesure qu'il se dépose, et on le met à égoutter.

Le sel ainsi recueilli est calciné dans un four à réverbère. On le livre souvent à l'industrie dans cet état.

Pour achever la purification, on soumet quelquefois le carbonate de soude à une nouvelle dissolution, et l'on évapore cette dissolution à sec. Le produit ainsi obtenu est désigné dans le commerce sous le nom de *sel de soude*. Son degré alcalimétrique varie de 40 à 93°, suivant qu'il contient des quantités plus ou moins considérables de sulfate de soude ou de sel marin non décomposé. Dans quelques circonstances, la richesse du sel de soude est même affaiblie à dessein par l'addition du sel marin impur, provenant du lessivage des soudes de varech. Le titre ordinaire du sel de soude est 80°.

Lorsqu'il s'agit de fabriquer des sels de soude à 92 ou 93°, on procède à la purification du carbonate de soude par voie de cristallisation, afin d'enlever par les eaux mères les sels étrangers. Les cristaux ainsi obte-

nus, privés par la dessiccation de leur eau de cristallisation, donnent les sels du titre le plus élevé.

Lorsqu'on fait cristalliser deux fois le carbonate de soude, on obtient des cristaux très blancs, qui sont livrés au commerce sous le nom de *cristaux de soude*, et dont il se fait aujourd'hui une grande consommation. Ce produit, présentant toujours un titre à peu près constant, donne au consommateur une grande garantie de régularité dans le travail ; il est d'ailleurs débarrassé de la soude caustique, qui fait partie des sels de soude, et qui, dans quelques fabrications, peut donner des résultats défavorables.

Le lessivage de la soude brute peut se faire dans un appareil de déplacement (pl. XXII, fig. 3.) La soude est introduite dans des paniers de tôle, dont le fond est percé de trous ; ces paniers sont transportés au moyen de cordes et de poulies dans des vases placés les uns au-dessous des autres, et remplis d'eau, où la dissolution doit s'opérer ; des tuyaux de fonte font communiquer la partie inférieure d'un vase avec la partie supérieure du vase suivant ; la dissolution est ensuite décantée dans des chaudières d'évaporation disposées en gradins (pl. XXII, fig. 4).

Les eaux mères de la soude artificielle sont fortement colorées en brun rougeâtre, ce qui est dû à la présence des polysulfures. Lorsqu'elles ne donnent plus de carbonate de soude, on les évapore à sec, et l'on fait rentrer le résidu de l'évaporation dans le four à réverbère, où on le calcine avec de la craie, du charbon et du sulfate de soude.

Quelquefois on chauffe les sels d'eaux mères avec de la sciure de bois, de la pulpe de pomme de terre ou d'autres matières organiques, et l'on procède à un nouveau lessivage; pendant cette calcination, il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré, et la soude se trouve plus complétement carbonatée.

Nous donnerons maintenant la théorie de la fabrication de la soude artificielle.

L'expérience démontre que l'on peut remplacer dans cette fabrication le carbonate de chaux par la chaux caustique, ce qui indique que l'acide carbonique de la craie ne joue aucun rôle dans la production du carbonate de soude. Seulement, comme cet acide carbonique se dégage à la température rouge en traversant une matière qui contient beaucoup de charbon, on conçoit qu'une partie de ce gaz puisse se changer en oxyde de carbone qui, en brûlant, contribue à élever la température du four.

L'acide sulfurique du sulfate de soude est décomposé par le charbon, et les 3 équivalents d'oxygène qu'il contient, ainsi que l'équivalent d'oxygène de la chaux, produisent, avec 2 équivalents de carbone, 2 équivalents d'acide carbonique. Un de ces équivalents d'acide carbonique s'unit à la soude pour donner naissance à du carbonate de soude. Le calcium se combine avec le soufre pour former du sulfure de calcium. Il résulte

donc de cette réaction 1 équivalent de carbonate de soude, 1 équivalent de sulfure de calcium et 1 équivalent d'acide carbonique :

$$CaO + NaO,SO^3 + 2C = NaO,CO^2 + CaS + CO^2.$$

Nous devons dire toutefois que la réaction n'est pas aussi simple que l'indique la formule précédente.

Ainsi, ce n'est pas du sulfure de calcium pur qui prend naissance, mais bien un oxysulfure de calcium. Ce corps est du reste moins soluble dans l'eau que le monosulfure de calcium, et il est facile après la calcination de séparer, au moyen de l'eau, l'oxysulfure de calcium du carbonate de soude qui s'est produit.

Le carbonate de soude est souvent mêlé de soude caustique, qui provient de l'action du charbon sur le carbonate de soude ; il se produit ainsi de l'oxyde de carbone et de la soude libre.

La proportion de soude caustique est d'autant plus considérable dans le carbonate de soude, qu'on a forcé davantage la dose de charbon, et qu'on a porté le mélange à une température plus élevée. On trouve dans le commerce des soudes, d'ailleurs recherchées pour certains usages, qui contiennent 10 à 15 pour 100 d'alcali libre.

Le monosulfure et le polysulfure de sodium, qui existent toujours dans la soude brute, proviennent de la décomposition directe d'une petite quantité de sulfate de soude par le charbon. Ces sulfures, en s'oxydant, donnent naissance ultérieurement à des sulfites et à des hyposulfites ; il est donc utile de laisser les soudes brutes se déliter à l'air avant de les lessiver.

La facilité avec laquelle le sulfate de soude est décomposé par le charbon permet de donner une autre théorie de la formation de la soude artificielle. On peut admettre en effet que le sulfure de sodium se forme d'abord par l'action désoxydante du charbon sur le sulfate de soude, et que ce sulfure, en réagissant sur la chaux en présence de l'acide carbonique, produit du sulfure de calcium et du carbonate de soude :

$$NaS + CO^2 + CaO = NaO,CO^2 + CaS.$$

Quelques chimistes ont émis l'opinion que, dans la fabrication de la soude, le sulfate alcalin, chauffé avec du carbonate de chaux, produit du carbonate de soude et du sulfate de chaux, et que ce dernier sel est décomposé ensuite par le charbon en sulfure de calcium et en acide carbonique. Cette théorie ne semble pas fondée, car l'expérience démontre que le sulfate de soude calciné avec la craie ne forme pas de carbonate de soude.

Le carbonate de soude du commerce n'est pas pur ; il contient ordinairement du chlorure de sodium et du sulfate de soude : on le purifie en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante, et en troublant la cristal-

lisation jusqu'à ce que la liqueur soit complétement refroidie. La poudre cristalline qui se dépose est lavée sur un entonnoir avec de petites quantités d'eau distillée froide, qu'on renouvelle jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne contienne plus ni chlorure ni sulfate. On reconnaît que le carbonate de soude est pur en le dissolvant dans l'eau, en acidulant sa dissolution par l'acide azotique pur, et en s'assurant que cette dissolution n'est troublée ni par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de baryum.

**Usages.**

Le carbonate de soude sert dans la fabrication du verre et dans celle des savons; ces deux industries en consomment des quantités énormes. On l'emploie aussi dans quelques opérations de blanchiment et de teinture, et principalement dans le lessivage des fils et des tissus. La soude brute, mêlée à de la chaux vive et lessivée, fournit une liqueur qui sert à fabriquer le savon de Marseille.

---

**BICARBONATE DE SOUDE.** $NaO,(CO^2)^2,HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $NaO$ | 387,17 | | 41,31 |
| $2CO^2$ | 550,00 | | 58,69 |
| | 937,17 | | 100,00 |

Ce sel est incolore ; il cristallise en prismes rectangulaires à 4 pans; sa réaction est alcaline ; sa saveur est salée, mais beaucoup moins caustique que celle du carbonate neutre.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à 0° | dissolvent | 8,95 | parties de bicarbonate de soude. |
| — | à 10° | — | 10,04 | — |
| — | à 20° | — | 11,15 | — |
| — | à 30° | — | 12,24 | — |
| — | à 50° | — | 14,45 | — |
| — | à 70° | — | 16,69 | — |

(M. Poggiale.)

Au-dessus de 70°, une dissolution de bicarbonate de soude commence à laisser dégager de l'acide carbonique. Ce dégagement devient très rapide à la température de l'eau bouillante, et le sel, passant d'abord à l'état de sesquicarbonate, se change bientôt en carbonate neutre. A la température ordinaire, une dissolution de bicarbonate de soude se décompose aussi, mais avec beaucoup de lenteur.

Le bicarbonate de soude sec se conserve à l'air sans se décomposer; mais lorsqu'on l'abandonne pendant plusieurs mois dans un air chargé d'humidité, il perd de l'acide carbonique, et laisse un résidu de carbonate neutre de soude qui contient 5 équivalents d'eau : $NaO,CO^2,5HO$.

Le bicarbonate de soude pur ne trouble pas à froid la dissolution des sels de magnésie. Cette propriété sert à le distinguer du carbonate neutre et du sesquicarbonate de soude, qui forment un précipité de sous-carbonate dans les sels de magnésie.

Pour constater ce dernier caractère, il faut employer un sel de magnésie qui ne contienne pas une grande quantité d'acide libre, parce que le carbonate alcalin neutre céderait la moitié de sa base à l'acide, et se changerait ainsi en bicarbonate qui ne précipiterait plus les sels magnésiens.

**Préparation. — Usages.**

On obtient le bicarbonate de soude en cristaux transparents, d'un volume quelquefois considérable, en faisant passer de l'acide carbonique jusqu'à refus dans une dissolution de carbonate neutre de soude.

On prépare souvent le bicarbonate de soude pour les usages de la médecine, en soumettant à l'action de l'acide carbonique les cristaux de carbonate de soude du commerce qu'on humecte d'une petite quantité d'eau. Dans ce cas, le bicarbonate se présente en masses amorphes et opaques.

Le bicarbonate de soude est employé en médecine dans la préparation des pastilles de Vichy et dans le traitement des affections calculeuses.

---

**SESQUICARBONATE DE SOUDE.** $(NaO)^2,(CO^2)^3,4HO$.

| | | |
|---|---|---|
| $2NaO$ | 774,34 | 48,41 |
| $3CO^2$ | 825,00 | 51,59 |
| | 1599,34 | 100,00 |

Ce sel peut être considéré comme formé par la combinaison d'équivalents égaux de carbonate neutre et de bicarbonate de soude. On le désigne quelquefois dans le commerce sous les noms de *natron*, de *sel de trona*. Il existe en grandes quantités dans certains lacs d'Égypte, en Hongrie, et surtout dans le Fezzan, près du Sahara. On le rencontre aussi en Amérique et notamment au Mexique. Ce sel est souvent mêlé de carbonate neutre de soude : il contient aussi du sulfate de soude et du sel marin.

On a trouvé du sesquicarbonate de soude cristallisé dans des fissures de rochers, sur la jetée du port de Cherbourg. (Gay-Lussac.)

Le sesquicarbonate de soude prend naissance par l'action de la chaleur sur une dissolution de bicarbonate de soude. Lorsque la dissolution est concentrée, la liqueur laisse déposer en se refroidissant du sesquicarbonate de soude.

Si l'on verse lentement de l'alcool sur une dissolution de sesquicarbo-

nate de soude, de telle sorte que les deux liqueurs ne se mélangent pas, et qu'on abandonne le tout au repos, le sesquicarbonate se dédouble peu à peu en bicarbonate qui cristallise, et en carbonate neutre qui reste dissous.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau à | 0° | dissolvent | 12,63 | parties de sesquicarbonate de soude. |
| — | à 20° | — | 18,30 | — |
| — | à 40° | — | 23,95 | — |
| — | à 60° | — | 29,68 | — |
| — | à 80° | — | 35,80 | — |
| — | à 100° | — | 41,59 | — |

(M. Poggiale.)

## CARBONATE DOUBLE DE POTASSE ET DE SOUDE.

Le carbonate de soude et le carbonate de potasse s'unissent directement par voie de fusion. Lorsqu'on chauffe un mélange à équivalents égaux de ces deux sels, on obtient une combinaison plus fusible que chacun d'eux en particulier. Ce mélange pourrait être employé pour opérer par la voie sèche la décomposition de certains minerais, qui seraient mieux pénétrés par ce sel double que par le carbonate de soude ou de potasse qui sont moins fusibles. (Berzelius.)

Lorsqu'on soumet à l'évaporation des mélanges en diverses proportions de carbonates de soude et de potasse, on obtient des cristaux transparents qui ont pour formule : $2(NaO,CO^2),(KO,CO^2),18HO$.

Ces cristaux peuvent se dissoudre et se reproduire indéfiniment dans une eau chargée de carbonate de potasse. Mais lorsqu'on les dissout dans l'eau pure, ils se décomposent en grande partie, et laissent déposer du carbonate de soude ; l'eau mère donne encore des cristaux de carbonate double.

Les potasses du commerce, les sels de potasse et de soude provenant de l'incinération des plantes ou de certaines opérations industrielles, contiennent souvent du carbonate double de potasse et de soude. On obtient d'abondantes cristallisations de ce sel double en évaporant les dernières eaux mères de la fabrication du cyanoferrure de potassium (M. Margueritte). On a aussi constaté la présence de ce sel double dans les produits de la calcination des mélasses fermentées (M. Dubrunfault.)

L'analyse de ce sel peut se faire aisément en le traitant par un excès d'acide chlorhydrique et en évaporant la liqueur à sec ; il se forme un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium que l'on analyse par la méthode qui a été décrite à l'article *Chlorure de potassium*.

## PHOSPHATES DE SOUDE.

Les phosphates de soude, soumis à une dessiccation complète, peuvent être représentés par les formules suivantes :

Phosphate de soude basique. . . $(NaO)^3,PhO^5$ ;
Phosphate de soude neutre . . . $(NaO)^2,HO,PhO^5$ ;
Phosphate de soude acide . . . . $NaO,(HO)^2,PhO^5$.

Si l'on admet que l'acide phosphorique est un acide tribasique, c'est-à-dire que pour former des sels cet acide prend constamment 3 équivalents de base, et que, dans certains phosphates, l'eau fonctionne comme une véritable base, on voit que dans le phosphate basique les 3 équivalents de base sont 3 équivalents de soude : dans le phosphate neutre, les 3 équivalents de base sont 2 équivalents de soude et 1 équivalent d'eau fonctionnant comme base ; dans le phosphate acide de soude, les 3 équivalents de base sont 2 équivalents d'eau jouant le rôle de base, et le 3e équivalent de base est 1 équivalent de soude. (M. Graham.)

### PHOSPHATE NEUTRE DE SOUDE. $(NaO)^2,HO,PhO^5,24HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2NaO. . . . . | 774,34 | . . . . . | 43,43 |
| HO. . . . . | 112,50 | . . . . . | 6,21 |
| $PhO^5$. . . . . | 900,00 | . . . . . | 50,36 |
| | 1786,84 | | 100,00 |

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui s'effleurissent facilement et qui perdent 24 équivalents d'eau lorsqu'on les chauffe à 100° ; le 25e équivalent d'eau, qui n'est plus de l'eau de cristallisation, mais de l'eau basique, ne se dégage qu'à une température beaucoup plus élevée. Lorsque le phosphate neutre de soude se dépose dans une liqueur dont la température dépasse 30°, il ne prend que 15 équivalents d'eau en cristallisant.

Le phosphate neutre de soude se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante.

Ce sel a une réaction légèrement alcaline : il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune de phosphate d'argent tribasique, et la liqueur devient acide après la précipitation :

$$(NaO)^2,HO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5) + AzO^5,HO.$$

Le phosphate neutre de soude existe en quantité notable dans l'urine.

On le prépare ordinairement en décomposant le biphosphate de chaux par le carbonate de soude ; il se précipite du carbonate de chaux et il reste dans la liqueur du phosphate de soude que l'on retire par évaporation.

Le phosphate neutre de soude est employé en médecine comme laxatif.

**PHOSPHATE ACIDE DE SOUDE.** $NaO,(HO)^2,PhO^5,2HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| NaO. . . . . | 387,17 | . . . . . | 25,60 |
| 2HO. . . . . | 225,00 | . . . . . | 14,89 |
| $PhO^5$ . . . . . | 900,00 | . . . . . | 59,51 |
| | 1512,17 | | 100,00 |

On prépare ce sel en ajoutant 1 équivalent d'acide phosphorique au phosphate neutre de soude. Le phosphate acide de soude peut cristalliser sous deux formes différentes : l'une de ces formes est le prisme rhomboïdal droit ; l'autre est l'octaèdre à base rectangle. (M. Mitscherlich.)

Le phosphate acide de soude est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Sa réaction est franchement acide. Lorsqu'on le chauffe à une température peu élevée, il perd ses 2 équivalents d'eau de cristallisation ; mais les 2 équivalents d'eau basique ne se dégagent que vers 250°. Il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un précipité jaune de phosphate d'argent tribasique, et 2 équivalents d'acide azotique restent libres dans la liqueur :

$$NaO,(HO)^2,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + NaO,AzO^5 + 2(AzO^5,HO).$$

**PHOSPHATE DE SOUDE BASIQUE.** $(NaO)^3,PhO^5$.

Ce phosphate s'obtient en mêlant le phosphate neutre de soude avec un grand excès de soude et en évaporant la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux.

Le phosphate de soude basique cristallise en prismes à six pans, très déliés, terminés par des faces obliques : la réaction de ce sel est fortement alcaline. Il produit dans les sels d'argent un précipité jaune de phosphate d'argent tribasique, et la liqueur reste neutre après la précipitation :

$$(NaO)^3,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + 3(NaO,AzO^5).$$

**PYROPHOSPHATE DE SOUDE.** $(NaO)^2,PhO^5,10HO$.

Ce sel s'obtient en calcinant au rouge le phosphate neutre de soude $(NaO)^2,HO,PhO^5$. L'équivalent d'eau basique se dégage et le phosphate se transforme en pyrophosphate anhydre $(NaO)^2,PhO^5$, qu'on peut dissoudre dans l'eau et faire cristalliser.

Le pyrophosphate diffère complétement par sa forme cristalline du phosphate neutre de soude ; de plus, il ne prend que 10 équivalents d'eau en cristallisant, ne s'effleurit pas à l'air, et paraît moins soluble dans l'eau que le phosphate de soude : sa réaction est alcaline. Il forme dans les sels d'argent un précipité blanc de pyrophosphate d'argent ; la liqueur reste neutre après la précipitation :

$$(NaO)^2,PhO^5 + 2(AgO,AzO^5) = (AgO)^2,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5).$$

### MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE. $NaO,PhO^5$.

Ce sel s'obtient en soumettant à la calcination le phosphate acide de soude $NaO,(HO)^2,PhO^5$, qui perd alors ses 2 équivalents d'eau basique et se change en métaphosphate.

On peut aussi le préparer en calcinant le phosphate de soude ordinaire $(NaO)^2,HO,PhO^5$ avec son poids de sel ammoniac ; on fait bouillir la masse calcinée avec de l'alcool étendu de son volume d'eau, qui dissout le chlorure de sodium formé et laisse le métaphosphate de soude à l'état de pureté. (M. Jamieson.)

Le métaphosphate de soude précipite en blanc les sels d'argent comme le pyrophosphate de soude ; mais le métaphosphate d'argent a pour formule : $AgO,PhO^5$, tandis que le pyrophosphate contient 2 équivalents d'oxyde d'argent.

---

### ARSÉNIATE NEUTRE DE SOUDE. $(NaO)^2,HO,AsO^5,26HO$.

Ce sel cristallise à 0° en gros cristaux qui contiennent 27 équivalents d'eau et s'effleurissent rapidement au contact de l'air (M. Setterberg). La dissolution d'arséniate neutre de soude possède une réaction alcaline : à 20°, ce sel cristallise avec 16 équivalents d'eau.

L'arséniate neutre de soude se prépare en saturant de l'acide arsénique par du carbonate de soude.

On connaît un bi-arséniate de soude qui a pour formule : $NaO,AsO^5$, $4HO$ ; et un arséniate de soude basique.

On voit que les arséniates de soude ont, sous le rapport de leur composition, beaucoup d'analogie avec les phosphates de soude : il est probable que ces sels éprouvent, lorsqu'on les chauffe, les mêmes modifications que les phosphates.

---

### BIBORATE DE SOUDE (BORAX). $NaO,2BO^3,10HO$.

| | | |
|---|---|---|
| $NaO$ | 387,17 | 30,74 |
| $2BO^3$ | 872.30 | 69,26 |
| | 1259,47 | 100,00 |

Le borate de soude, souvent appelé *borax* dans le commerce, est un sel incolore, d'une saveur et d'une réaction alcalines ; il se dissout dans 12 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante.

Il cristallise en prismes hexaèdres qui contiennent 47 pour 100 d'eau, ou 10 équivalents.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à 0° | dissolvent | 2,83 p. | de borax cristallisé avec 10 éq. d'eau. |
| — | à 10° | — | 4,65 | — |
| — | à 20° | — | 7,83 | — |
| — | à 30° | — | 11,90 | — |
| — | à 40° | — | 17,90 | — |
| — | à 60° | — | 40,43 | — |
| — | à 80° | — | 76,19 | — |
| — | à 100° | — | 201,43 | — |

Le borate de soude est presque insoluble dans l'alcool.

Une dissolution de borax marquant 30° à l'aréomètre de Baumé, qui cristallise au-dessus de 65°, laisse déposer du borax sous la forme octaédrique. Ces cristaux ne contiennent que 5 équivalents d'eau et sont représentés par la formule $NaO, 2BO^3, 5HO$. (MM. Payen et Burau )

Le borax, exposé à l'air, s'effleurit; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se boursoufle, perd son eau de cristallisation, entre bientôt en fusion et se transforme en une masse vitreuse, qui ne perd pas sa transparence lorsqu'on la conserve à l'abri de l'air, mais qui devient opaque au contact de l'humidité.

Le soufre agit sur une dissolution bouillante de borax, comme sur la soude caustique, et produit de l'hyposulfite de soude et du persulfure de sodium. (M. Barreswill.)

Le borax et le sel ammoniac se décomposent mutuellement quand on fait bouillir ces deux sels avec de l'eau ; il se dégage de l'ammoniaque et il se forme du chlorure de sodium ; on obtient ainsi un borate acide de soude $NaO,4BO^3,10HO$ ou de l'acide borique libre, si le sel ammoniac a été employé en excès. (M. Bolley.)

Une dissolution de borax est complétement décomposée en acide borique et en carbonate de soude, quand on la soumet à l'action de l'acide carbonique comprimé à 2 ou 3 atmosphères (Gay-Lussac). Sous la pression ordinaire, la décomposition n'est que partielle ; d'autres acides, tels que les acides benzoïque, tannique, gallique, les acides gras, peuvent aussi s'emparer d'une partie de la soude du borax. (M. Schweizer.)

### État naturel. — Préparation.

Le borate de soude existe en dissolution dans les eaux de certains lacs ; on le trouve en Perse, dans l'Inde et dans la Chine.

Le borax naturel cristallise en prismes hexaèdres. Ces cristaux sont impurs et se trouvent toujours mêlés à une matière grasse dont la nature

est inconnue. On donne quelquefois dans le commerce le nom de *tinckal* au borax naturel.

Pour purifier le tinckal, on le traite par de l'eau de chaux, qui forme avec la matière grasse un composé insoluble, et l'on fait cristalliser le sel dans des vases de bois ou de plomb.

On produit ordinairement le borax en unissant directement à la soude l'acide borique qui vient de Toscane.

### Usages.

Le borax a des usages importants. Lorsqu'on le fond avec les différents oxydes métalliques, il les dissout, et prend des teintes variables qui servent, dans les analyses au chalumeau, à caractériser ces oxydes.

Ainsi l'oxyde de cobalt colore le borax en bleu ; l'oxyde de manganèse en brun rougeâtre, etc.

Lorsqu'on réduit un oxyde par le charbon à une température élevée, on ajoute souvent dans le creuset une certaine quantité de borax qui agit comme fondant, recouvre le métal réduit et le préserve de l'oxydation.

Le borax sert aussi dans les soudures ; pour souder les métaux oxydables, on les recouvre de borax : ce sel, en fondant, forme une espèce de vernis qui les empêche de s'oxyder et dissout les traces d'oxyde qui s'opposeraient à la réunion des métaux.

Le borax entre dans la composition de certains verres. On l'emploie principalement dans la fabrication des verres très fusibles et de quelques couvertes de poteries.

## BORATE NEUTRE DE SOUDE.

Il existe un borate neutre de soude, qui a pour formule $NaO,BO^3$, et que l'on obtient en fondant 1 équivalent de borax avec 1 équivalent de carbonate de soude ; en reprenant la masse par l'eau et en évaporant la dissolution, on obtient des cristaux volumineux qui contiennent 4 équivalents d'eau.

Si l'on fait fondre du borax avec un excès de carbonate de soude, on obtient un autre borate de soude représenté par la formule $(NaO)^3,(BO^3)^2$. (M. Arfvedson.)

## BORATES ACIDES DE SOUDE.

On connaît un borate acide de soude que l'on obtient en saturant une dissolution de borax d'acide borique jusqu'à refus ; la composition de ce sel correspond à la formule $NaO,6BO^3$. (M. Laurent.)

On a obtenu, comme nous l'avons dit précédemment, un autre borate acide $NaO,4BO^3,10HO$, en décomposant le borax par le sel ammoniac. (M. Bolley.)

## ESSAI DES BORAX DU COMMERCE.

Gay-Lussac a proposé, pour analyser le borax, un procédé d'une grande simplicité et d'une exécution facile. Le principe de l'essai du borax est le même que celui de l'alcalimétrie ; il est fondé sur la propriété que possède l'acide sulfurique de décomposer complétement à froid le borate de soude. La quantité d'acide sulfurique normal qu'il faut employer pour décomposer un poids connu de borax fait connaître la quantité de soude contenue dans ce sel : il est facile de calculer ensuite à quelle proportion de borax correspond cette quantité d'alcali. On apprécie le terme de la décomposition, en se fondant sur la propriété que présente l'acide borique de colorer la teinture de tournesol en *rouge vineux*, tandis que l'acide sulfurique la colore en *rouge pelure d'oignon*.

Pour essayer un borax, on en fait dissoudre à chaud 15 grammes dans environ 50 centimètres cubes d'eau ; on colore la dissolution en bleu clair par quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on y verse peu à peu, avec une burette graduée, de l'acide sulfurique normal. Cet acide contient, par litre, 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté, et comme la burette est divisée en demi-centimètres cubes, 100 divisions de cet instrument représentent 5 grammes d'acide concentré. (Voy. *Alcalimétrie.*)

La dissolution de borax, traitée par l'acide sulfurique, ne tarde pas à prendre une couleur vineuse qu'elle conserve jusqu'à la fin de la saturation ; lorsque le borax est entièrement décomposé, deux ou trois gouttes d'acide normal ajoutées en excès font changer la nuance vineuse en une teinte pelure d'oignon.

Pour rendre ce changement de couleur plus facile à apprécier, il est bon de colorer de l'eau avec du tournesol, de lui donner une couleur pelure d'oignon avec deux gouttes d'acide sulfurique titré, et de comparer la teinte de cette liqueur avec celle de la dissolution de borax que l'on analyse. Comme la proportion considérable d'acide borique que contient la dissolution chaude de borax, et qui se dépose au moment de la saturation, rend moins sensibles les changements de couleur, on ne doit terminer la saturation qu'après avoir laissé refroidir la dissolution. Lorsque la teinte de la liqueur que l'on essaie est exactement pareille à celle qui sert de terme de comparaison, on lit sur la burette le nombre des divisions qui représente le volume de l'acide normal employé : le titre ainsi obtenu est un peu trop élevé ; en effet, il n'indique pas seulement la quantité d'acide sulfurique qu'il a fallu employer pour décomposer le borax, mais encore l'excès d'acide qui a été nécessaire pour donner à la liqueur une teinte pelure d'oignon. On retranche ordinairement du titre observé trois gouttes ou une demi-division de la burette ; l'expérience a prouvé que cette quantité d'acide sulfurique représente à peu près l'excès

d'acide que l'on a dû ajouter pour faire passer au rouge pelure d'oignon la teinture de tournesol.

Cet essai donne la quantité de soude réelle, NaO, contenue dans le borax. Supposons qu'on ait employé, pour décomposer le borax, 75 divisions d'acide normal ; sachant que 100 divisions de la burette correspondent à $3^{gr},185$ de soude, on en conclut que les 15 grammes de borax soumis à l'analyse contiennent $2^{gr},368$ de soude, qui représentent la quantité nécessaire à la neutralisation de $3^{gr},750$ d'acide sulfurique. Il ne reste plus qu'à déterminer par le calcul à quel poids de borax correspond cette quantité de soude. On sait que le borax ordinaire est formé de :

| | |
|---|---|
| 1 équivalent de soude (NaO). . . . . | 387,17 |
| 2 équivalents d'acide borique ($2Bo^3$) . . . . . | 872,30 |
| 10 équivalents d'eau (10HO). . . . . | 1125,00 |
| 1 équivalent de borax cristallisé . . . . . | 2384,47 |

Cette quantité de borax exigerait pour sa décomposition 1 équivalent d'acide sulfurique hydraté = 612,50. Pour déterminer à quelle proportion de borax correspond la quantité d'acide sulfurique 3,750 trouvée dans l'analyse, il suffit donc de poser la proportion suivante :

$$612,5 : 2384,47 :: 3,750 : x;$$
$$x = 14^{gr},59.$$

L'échantillon de borax analysé sous le poids de 15 grammes contient donc une quantité de borax cristallisé exprimée par $14^{gr},59$ ou 97,27 pour 100.

---

## SILICATE DE SOUDE.

On obtient le silicate de soude en faisant fondre de la silice avec de la soude ou du carbonate de soude. Une partie de carbonate de soude anhydre peut faire entrer en fusion 3 parties de silice, et donner un silicate alcalin soluble dans l'eau.

On peut obtenir un silicate de soude cristallisé en abandonnant à une évaporation lente une dissolution de silice dans la soude caustique; la composition de ces cristaux correspond à la formule $(NaO)^3,2SiO^3$. (M. Fritzsche.)

Le silicate de soude se combine facilement avec d'autres silicates pour former des silicates multiples.

Il entre dans la composition du verre ordinaire : sa teinte est toujours verte ; aussi n'a-t-on pu jusqu'à présent l'appliquer à la fabrication du cristal.

## OUTREMER.

On extrait l'outremer naturel, pour les usages de la peinture, d'un minéral assez rare nommé *lapis-lazuli* ou *lazulite*, qui se rencontre surtout en Bucharie.

La densité du lapis-lazuli est 2,95 ; sa texture est grenue et légèrement lamelleuse. Il contient presque toujours des grains de pyrite d'un beau jaune d'or.

Pour préparer l'outremer employé en peinture, on trie à la main les morceaux de lapis-lazuli en rejetant la gangue ; on les introduit dans un creuset ; on les chauffe jusqu'au rouge sombre, on les jette encore chauds dans du vinaigre, et on les laisse pendant plusieurs jours dans cette liqueur acide qui dissout la chaux qui se trouve dans le lapis : après ce traitement, le lapis est porphyrisé avec soin et mêlé avec des corps gras, de la cire et des matières résineuses. La pâte est soumise à un lavage à la température de 32° environ ; l'eau enlève l'outremer, qui se dépose ensuite lorsqu'on laisse reposer la liqueur ; le résidu, qui est à peine coloré en bleu, porte le nom de *cendres d'outremer*.

L'outremer ainsi préparé est d'un prix très élevé.

Vers l'année 1827, M. Guimet est parvenu le premier à produire artificiellement de l'outremer d'une teinte bleue magnifique et comparable à celle de l'outremer naturel ; depuis cette époque, plusieurs chimistes, et particulièrement MM. Gmelin, Robiquet, Brunner, ont fait connaître les moyens d'obtenir cette matière colorante.

Le procédé publié par M. Gmelin en 1829 consiste à chauffer au rouge sombre du sulfure de sodium (préparé en fondant 2 parties de soufre et 1 partie de carbonate de soude anhydre) avec un mélange de silicate et d'aluminate de soude, qu'on obtient en dissolvant de l'alumine et de la silice gélatineuses dans la soude caustique et évaporant la dissolution à siccité : ce mélange doit contenir parties égales de silice et d'alumine anhydres ; la masse calcinée est reprise par l'eau qui enlève le sulfure de sodium en excès et laisse de l'outremer d'une teinte un peu verte.

On prépare en Allemagne, aux environs de Nuremberg, de l'outremer artificiel par des méthodes que nous ferons connaître sommairement en suivant les indications données sur cette fabrication par M. Debette.

On commence par purifier de l'argile en la soumettant au lavage, comme dans les fabriques de poteries, afin de la débarrasser du sable qu'elle contient.

On prépare ensuite du sulfure de sodium en chauffant dans un fourneau à réverbère un mélange formé de 100 parties de sulfate de soude calciné, 33 parties de charbon de bois pulvérisé et 100 parties de chaux éteinte à l'air.

Le sulfure de sodium, une fois fondu, est coulé dans des moules métal-

liques ; on dissout ce sulfure dans l'eau ; on laisse bien reposer la liqueur, pour que le charbon se dépose complétement : la plus petite quantité de ce corps s'opposerait à la production de l'outremer ; on décante la liqueur claire, et on la fait bouillir avec du soufre, afin de transformer le monosulfure en polysulfure.

Ce polysulfure est évaporé dans des chaudières de fonte, jusqu'à consistance sirupeuse ; on y ajoute de l'argile lavée, et du sulfate de fer. Le mélange se fait dans les proportions de 50 kilogrammes de sulfure pour 12 kilogrammes d'argile, et 150 grammes de sulfate de protoxyde de fer exempt de cuivre : il se forme aussitôt du sulfure de fer ; la masse devient verte. On l'évapore jusqu'à siccité, et on la réduit en une poudre aussi fine que possible.

Cette poudre est introduite dans des moufles d'une construction spéciale, et soumise à un grillage qui dure plusieurs heures ; on a soin de la remuer de temps en temps : elle devient alors successivement brune, rouge, verte et bleue. Ce grillage demande beaucoup de soin : une température trop élevée détruirait l'outremer ; une température trop basse ne donnerait pas une coloration bleue à toute la masse.

La poudre ainsi obtenue est traitée par l'eau, qui dissout les sels de soude solubles et le sulfure de sodium qui se trouve en excès ; il reste une poudre insoluble qui est d'un bleu noirâtre. Cette poudre desséchée, soumise à un second grillage à une température modérée, et remuée continuellement, donne de l'outremer d'une teinte bleue magnifique.

On peut encore obtenir l'outremer par le procédé suivant, dont M. Brunner a donné la description.

On calcine au rouge sombre pendant une heure et demie, dans un creuset de terre surmonté de son couvercle, un mélange intime de 70 parties de sable en poudre très fine, 240 parties d'alun calciné, 48 parties de poussière de charbon, 144 parties de fleur de soufre et 240 parties de carbonate de soude anhydre.

La masse refroidie est épuisée par l'eau, et le résidu bien séché est mêlé intimement avec son poids de soufre et une partie et demie de carbonate de soude. Ce mélange est chauffé comme le précédent, et le résidu épuisé de nouveau par de l'eau. On répète cette opération encore une fois ; on lave bien le résidu, et on le tamise à travers un tissu de mousseline après l'avoir séché. La partie tamisée est étendue sur une plaque de fer au-dessus d'une couche de soufre qu'on brûle lentement et d'une manière complète. On répète cette opération trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le produit ait pris une belle couleur bleue.

Le tableau suivant donne la composition du lapis-lazuli et celle de deux espèces d'outremer artificiel :

| | LAPIS-LAZULI. (M. Warrentrapp.) | OUTREMER DE PARIS. (M. Gmelin.) | OUTREMER DE MEISSEN. (M. Warrentrapp.) |
|---|---|---|---|
| Silice | 45,40 | 47,306 | 45,000 |
| Alumine | 31,67 | 22,000 | 23,300 |
| Soude | 9,09 | 12,063 | 21,470 |
| Potasse | » | | 1,750 |
| Chaux | 3,52 | 1,546 | 0,020 |
| Acide sulfurique | 5,89 | 4,679 | 3,830 |
| Soufre | 0,95 | 0,188 | 1,683 |
| Fer | 0,86 | » | 1,063 |
| Chlore | 0,42 | » | » |
| Eau | 0,12 | Mat. rés. et perte. | » |
| | 100,00 | 87,779 | 98,116 |

L'outremer, soumis à l'action d'une forte chaleur, entre en fusion et donne un verre presque incolore. Une calcination prolongée, au rouge et au contact de l'air, lui fait prendre une teinte verte. L'outremer est immédiatement détruit par les acides ; quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il devient rouge et finit par se décolorer complétement.

On ignore jusqu'à présent la nature de la combinaison qui donne à l'outremer sa belle teinte bleue. Le carbonate de potasse substitué au carbonate de soude produit un composé correspondant à l'outremer, mais qui est incolore. La présence du fer ne paraît pas nécessaire à la production de la couleur bleue.

L'outremer artificiel peut remplacer non seulement le bleu de cobalt destiné à la peinture, mais encore l'*azur* ou verre coloré par l'oxyde de cobalt, qu'on emploie en quantité considérable pour l'azurage des papiers, des toiles, etc. Son prix varie de 2 à 40 francs le kilogramme.

---

## ALLIAGES DE SODIUM.

Les alliages de sodium présentent la plus grande analogie avec les alliages de potassium et se préparent de la même manière. Ils s'oxydent rapidement au contact de l'air ; l'eau les décompose en formant de la soude, et le métal uni au sodium devient libre. Ces alliages sont plus ou moins fusibles et généralement très cassants.

Le sodium se combine avec le mercure à la température ordinaire, en produisant un grand dégagement de chaleur et de lumière. Les amal-

games ainsi formés sont liquides ou solides, suivant la quantité de mercure qu'ils renferment.

Le sodium s'unit très facilement au potassium. Quand l'alliage renferme un excès de sodium, il est cristallin, cassant, plus fusible que le sodium ; il suffit de 1/30 de potassium pour communiquer ces propriétés au sodium. Lorsque la proportion de potassium augmente, l'alliage devient de plus en plus fusible : ainsi 3 parties de sodium et 1 partie de potassium forment un alliage qui fond à 0° et qu'on voit se produire à la température ordinaire quand on comprime ensemble les deux métaux. L'alliage qui contient 1 partie de sodium et 10 parties de potassium est encore plus fusible que le précédent; il ne se congèle que dans un mélange réfrigérant; il surnage l'huile de naphte. Les alliages deviennent moins fusibles quand ils renferment un grand excès de potassium.

Les alliages de sodium et de potassium s'oxydent rapidement, même sous l'huile de naphte, lorsque cette huile est exposée à l'air. Le potassium se transforme complétement en potasse avant que le sodium commence à s'altérer. On peut se servir de cette propriété pour purifier le sodium qui renferme du potassium. (Gay-Lussac et M. Thenard.)

---

# COMBINAISONS AMMONIACALES.

L'ammoniaque est une combinaison d'azote et d'hydrogène que nous avons fait connaître à l'article *Azote*. Ce composé manifeste des propriétés basiques comparables à celles de la potasse et de la soude ; il forme avec les acides des sels bien définis, qui sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants. Non seulement l'ammoniaque sature les acides les plus énergiques, tels que l'acide sulfurique, mais elle peut se combiner avec des composés de diverses natures, tels que le chlorure et le fluorure de bore, de silicium, un grand nombre de chlorures métalliques anhydres, etc.

Les acides peuvent être divisés en trois classes, relativement à leur action sur l'ammoniaque :

1° La première classe comprend les oxacides hydratés qui forment, avec l'ammoniaque, des sels retenant 1 équivalent d'eau en combinaison. Cette eau est nécessaire à l'existence même du sel ammoniacal qui se détruit dès qu'on le déshydrate, ou ne se forme pas lorsqu'on fait agir de l'ammoniaque anhydre sur un acide également anhydre. Il arrive souvent que le sel ammoniacal renferme plusieurs autres équivalents d'eau ; mais ces équivalents ne remplissent pas le même rôle que le premier, et l'on peut les éliminer sans décomposer le sel. A représentant 1 équivalent d'un acide oxygéné quelconque, le sel ammoniacal neutre formé en présence de l'eau par cet oxacide aura toujours pour formule : $AzH^3,HO,A$, et pourra contenir en outre plusieurs équivalents d'eau.

2° La deuxième classe comprend les hydracides. Les sels formés par ces acides contiennent les éléments de l'ammoniaque et ceux des hydracides ; sous ce rapport, l'ammoniaque diffère complétement des bases oxygénées, qui, en se combinant avec les hydracides, produisent le plus souvent de l'eau et un composé binaire. Si HR représente un hydracide, la composition du sel ammoniacal formé par cet hydracide sera exprimée par $AzH^3,HR$. Les sels ammoniacaux produits par les hydracides peuvent contenir de l'eau de cristallisation ; mais dans les composés de ce genre, la présence de l'eau n'est pas nécessaire comme dans les sels appartenant à la classe précédente.

3° La troisième classe renferme les acides anhydres. Ces acides s'unissent à l'ammoniaque anhydre et produisent des composés qui ne présentent pas les caractères généraux des sels ammoniacaux. C'est ainsi que la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec l'ammoniaque anhydre $AzH^3,SO^3$ ne précipite pas les sels de baryte, comme le fait le sulfate d'ammoniaque ordinaire : $AzH^3,HO,SO^3$.

Les composés qui résultent de l'action du gaz ammoniac sur les acides anhydres sont compris sous le nom générique d'*amides*. Ils ne diffèrent des sels ammoniacaux proprement dits que par un ou plusieurs équivalents d'eau, et peuvent régénérer des sels ammoniacaux quand on les soumet à des influences qui déterminent leur hydratation.

On peut produire aussi des amides en soumettant certains sels ammoniacaux à la distillation ou à l'influence des corps avides d'eau, tels que l'acide phosphorique anhydre et le perchlorure de phosphore. Les différents modes de production des amides seront décrits avec détail en traitant des corps organiques.

L'oxamide, qu'on peut considérer comme le type de cette remarquable série de composés, a été découverte par M. Dumas, en étudiant les produits de la distillation de l'oxalate d'ammoniaque.

---

## THÉORIE DE L'AMMONIUM.

La propriété que possède l'ammoniaque de s'unir aux acides, d'être caustique, de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, de verdir le sirop de violettes et de se substituer à un grand nombre d'oxydes métalliques en les précipitant de leurs dissolutions salines, a dû faire considérer depuis longtemps l'ammoniaque comme une véritable base comparable aux bases alcalines. Comme la plupart des autres bases sont formées par l'union d'un métal avec l'oxygène, quelques chimistes émirent l'opinion que l'ammoniaque pourrait bien elle-même contenir un métal particulier, non encore isolé.

Ampère a proposé le premier une théorie ingénieuse pour expliquer le rôle basique de l'ammoniaque. Cette théorie, développée par Berzelius, est adoptée aujourd'hui par un grand nombre de chimistes.

Elle consiste à supposer que l'ammoniaque $AzH^3$ n'est point une base, et qu'elle ne devient basique que par le concours de l'eau.

D'après cette théorie, l'équivalent d'hydrogène que contient l'eau s'ajoute aux 3 équivalents d'hydrogène qui se trouvent dans l'ammoniaque, pour former avec l'azote un radical particulier, une sorte de métal composé $AzH^4$ que l'on nomme *ammonium*. Ce radical, s'unissant à l'équivalent d'oxygène de l'eau décomposée, constitue l'*oxyde d'ammonium* $AzH^4O$, qui se combine alors avec les oxacides à la manière des oxydes ordinaires pour former des sels ammoniacaux, représentés d'une manière générale par la formule $AzH^4O,A$.

Nous allons exposer maintenant les différentes considérations que les partisans de la théorie de l'ammonium font valoir en faveur de leur hypothèse.

Il ne doit pas paraître extraordinaire que le composé binaire $AzH^4$ rem-

plisse les fonctions d'un métal ; on sait, en effet, que le cyanogène $C^2Az$ se comporte comme un véritable corps simple dans toutes les réactions chimiques.

Dans la théorie qui consiste à admettre que l'ammoniaque est un composé binaire jouant le rôle d'un oxyde métallique basique, on ne comprend pas bien pourquoi cette base a besoin de la présence de l'eau pour former des sels avec les oxacides ; pourquoi cette eau devient inutile dans les sels formés par les hydracides, et pourquoi enfin les acides anhydres ne forment pas de sels ammoniacaux avec l'ammoniaque.

Dans l'hypothèse de l'ammonium, ces trois faits s'expliquent facilement :

1° L'ammoniaque $AzH^3$ est un corps indifférent : il lui faut 1 équivalent d'hydrogène pour devenir un radical $AzH^4$, et 1 équivalent d'oxygène pour se changer en une base, en oxyde d'ammonium $AzH^4O$. C'est précisément l'eau qui fournit l'équivalent d'oxygène et l'équivalent d'hydrogène qui transforment l'ammoniaque en oxyde d'ammonium.

2° Les hydracides se combinent avec l'ammoniaque pour former des composés comparables aux chlorures, bromures, iodures métalliques ; dans ce cas, c'est l'hydrogène de l'hydracide qui transforme l'ammoniaque $AzH^3$ en ammonium $AzH^4$.

On comprend donc que l'ammoniaque se combine avec les hydracides pour former des sels ammoniacaux sans que l'intervention de l'eau soit nécessaire.

3° Il n'est pas étonnant que l'ammoniaque $AzH^3$, en s'unissant aux oxacides anhydres, ne forme pas de sels ammoniacaux, puisque $AzH^3$ n'est pas une base.

La composition d'un corps particulier, que nous examinerons plus loin sous le nom d'*hydrure ammoniacal de mercure*, semble aussi venir à l'appui de la théorie de l'ammonium. En effet, ce composé paraît être formé par la combinaison du mercure avec une quantité d'azote et d'hydrogène représentée précisément par la formule $AzH^4$ : il est plus simple de regarder cette combinaison comme un amalgame d'ammonium $Hg,AzH^4$ que comme un hydrure ammoniacal de mercure $HgH,AzH^3$.

La constitution des sulfhydrates sulfurés d'ammoniaque s'interprète aussi très simplement dans la théorie de l'ammonium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque $AzH^3,HS$ peut dissoudre plusieurs équivalents de soufre pour former les composés suivants :

$$AzH^3,HS,S \ldots AzH^3,HS,S^2 \ldots AzH^3,HS,S^4 \ldots AzH^3,HS,S^6.$$

Dans la théorie de l'ammoniaque, ces formules sont compliquées ; elles sont beaucoup plus simples dans la théorie de l'ammonium, et deviennent :

$$AzH^4S \ldots AzH^4S^2 \ldots AzH^4S^3 \ldots AzH^4S^5 \ldots AzH^4S^7.$$

Ces composés, ou *polysulfures d'ammonium*, deviennent ainsi comparables en tous points aux sulfures de potassium.

La théorie de l'ammonium offre aussi l'avantage de rapprocher le chlorhydrate d'ammoniaque (chlorure d'ammonium) $AzH^4Cl$ des chlorures de potassium, de sodium, etc., KCl,NaCl, etc.

Les composés formés par la combinaison des chlorures métalliques avec le chlorhydrate d'ammoniaque sont des chlorures doubles dans la théorie de l'ammonium, et leur formule devient alors très simple. C'est ainsi que le chlorhydrate d'ammoniaque et le bichlorure de platine forment un corps représenté par la formule suivante : $PtCl^2,AzH^4Cl$, qui est un chlorure double de platine et d'ammonium correspondant au chlorure double de platine et de potassium $PtCl^2,KCl$.

L'ammonium n'a pas été isolé; mais cette objection n'est pas suffisante pour qu'on doive rejeter la théorie de l'ammonium; en effet, le cacodyle, radical composé, n'a été isolé que longtemps après que M. Bunsen eut démontré son existence dans les combinaisons cacodyliques.

## OBJECTIONS A LA THÉORIE DE L'AMMONIUM.

Nous avons cru devoir exposer avec quelque détail la théorie de l'ammonium, parce qu'elle est admise par un grand nombre de chimistes, et qu'elle explique d'ailleurs d'une manière heureuse un certain nombre de faits; il nous reste maintenant à présenter les objections, selon nous très sérieuses, que l'on peut adresser à cette théorie:

1° L'ammonium $AzH^4$ n'est pas connu à l'état de liberté.

2° En admettant l'existence de l'ammonium pour expliquer la composition des sels ammoniacaux, on est obligé d'admettre aussi un très grand nombre de radicaux hypothétiques pour interpréter la constitution des sels formés par les alcalis organiques. Ces sels ont une composition entièrement comparable à celle des composés ammoniacaux, car les bases organiques, semblables à l'ammoniaque, ne peuvent s'unir aux oxacides anhydres qu'en présence de l'eau, et forment des sels dans lesquels 1 équivalent d'eau entre nécessairement (M. Regnault); il faudrait donc admettre dans ces sels l'existence d'autant de radicaux hypothétiques qu'il existe d'alcalis organiques ; on aurait ainsi le *morphinium* ($C^{34}H^{20}AzO^6$) pour les sels de morphine, le *quinium* ($C^{20}H^{13}AzO^2$) pour les sels de quinine, etc.

3° Pour expliquer, dans la théorie de l'ammonium, la production du chlorure d'ammonium $AzH^4Cl$ qui prend naissance lorsqu'on combine, à l'état anhydre, l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque, on est obligé d'admettre que l'hydrogène qui, dans l'acide chlorhydrique, est uni au chlore, et dont l'affinité pour ce corps est très énergique, abandonne cependant le chlore pour se combiner avec l'ammoniaque $AzH^3$ et for-

mer $AzH^4$, lorsque l'affinité de $AzH^3$ pour l'hydrogène est assez faible pour qu'on n'ait pu jusqu'ici, par aucun moyen, unir directement $AzH^3$ avec l'hydrogène.

Cette objection, que nous empruntons à M. Chevreul, nous paraît d'une grande force.

On voit que les deux théories qui ont été émises sur la constitution des sels ammoniacaux reviennent à rechercher si le chlorhydrate d'ammoniaque est représenté par $AzH^3,HCl$ ou par $AzH^4,Cl$ ; si le sulfate d'ammoniaque a pour formule $AzH^3,HO,SO^3$, ou bien $AzH^4O,SO^3$ : dans les deux cas, la composition de ces sels est la même, mais l'arrangement moléculaire est différent.

Nous dirons ici d'une manière générale, que les questions relatives à la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire au mode d'arrangement de leurs éléments, sont complétement insolubles dans l'état actuel de la science, lors même qu'il s'agit des composés les plus simples.

Quand nous admettons qu'un sel, le sulfate de potasse par exemple, contient de l'acide sulfurique et de la potasse, et que nous écrivons sa formule $KO,SO^3$ et non $KSO^4$, c'est que le sulfate de potasse a été formé par la combinaison de la potasse avec l'acide sulfurique, qu'on en retire avec facilité ces deux éléments, et que toutes les réactions de ce sel s'expliquent avec facilité en supposant qu'il contient de l'acide sulfurique et de la potasse ; mais nous ne connaissons aucun moyen rigoureux de déterminer son arrangement moléculaire.

Ce que nous venons de dire pour le sulfate de potasse s'applique aux sels ammoniacaux.

Nous admettons, dans un sel ammoniacal, l'existence de l'ammoniaque $AzH^3$, parce que ce corps existe à l'état isolé, parce qu'il forme des sels en s'unissant aux acides directement ou avec la seule intervention de l'eau, et qu'on peut le retirer facilement des combinaisons salines dans lesquelles il est engagé.

Tout en reconnaissant ce que la théorie de l'ammonium présente d'ingénieux, nous ne l'admettons pas dans cet ouvrage, parce qu'elle tend à faire sortir la chimie de la voie purement expérimentale, et à faire admettre l'existence d'un grand nombre de corps hypothétiques.

## HYDRURE AMMONIACAL DE MERCURE (AMALGAME D'AMMONIUM, OU AMMONIURE DE MERCURE).

Peu de temps après la découverte des métaux alcalins, plusieurs chimistes, et particulièrement Berzelius, soumirent les sels ammoniacaux à l'action de la pile, et reconnurent qu'en présence du mercure, ces sels donnent des résultats présentant une certaine analogie avec ceux que Davy a découverts pour les sels alcalins.

Si l'on met, en effet, un globule de mercure dans une petite coupelle de chlorhydrate d'ammoniaque légèrement humide, que l'on place cette coupelle sur une lame de platine en communication avec le pôle positif de la pile, et que l'on fasse plonger le rhéophore négatif dans le mercure, on voit bientôt le métal augmenter considérablement de volume et prendre une consistance butyreuse semblable à celle des amalgames formés par les métaux alcalins.

On peut obtenir le même produit par un autre procédé, qui consiste à placer dans la coupelle de chlorhydrate d'ammoniaque humide, ou dans une dissolution de ce sel, un amalgame de potassium. Le potassium se combine alors avec le chlore du chlorhydrate d'ammoniaque pour former du chlorure de potassium, et le mercure s'unit à un composé d'azote et d'hydrogène, qui paraît avoir pour formule $AzH^4$. La combinaison ainsi formée retient toujours une certaine quantité de potassium.

L'*hydrure ammoniacal de mercure* cristallise en cubes ; sa densité est trois fois plus grande que celle de l'eau. Le gaz chlorhydrique le décompose en chlorhydrate d'ammoniaque, en mercure et en hydrogène qui se dégage. Il est fort peu stable ; la plus faible élévation de température, le contact de l'alcool, de l'éther, etc., le décomposent en mercure et en un mélange d'hydrogène et de gaz ammoniac. La présence d'un excès de potassium ou de sodium paraît lui donner de la stabilité. Quand on le soumet à l'action du froid que produit un mélange d'éther et d'acide carbonique solide, il se contracte beaucoup, devient dur et cassant comme la fonte et dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque aussitôt qu'il revient à la température ordinaire. (M. Grove.)

L'analyse de ce composé montre qu'il ne contient qu'une quantité d'hydrogène et d'ammoniaque très faible relativement à la proportion de mercure qu'on y trouve. (Gay-Lussac et M. Thenard.)

Les partisans de la théorie de l'ammonium admettent, dans le composé qui vient d'être décrit, l'existence de l'ammonium $AzH^4$, tandis que d'autres chimistes considèrent ce corps comme un hydrure ammoniacal de mercure ; il faut reconnaître ici que dans la théorie de l'ammonium la constitution de ce composé est plus simple que dans celle de l'ammoniaque.

---

## PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES ET CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS AMMONIACAUX.

Les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants; ils sont comme eux solubles dans l'eau. L'ammoniaque se comporte en présence des acides comme une base énergique; elle les sature complétement et forme des sels neutres aux réactifs colorés.

Les sels ammoniacaux sont incolores, d'une saveur piquante. La plupart n'ont pas d'odeur sensible : cependant ceux qui contiennent des acides faibles, comme l'acide carbonique ou l'acide sulfhydrique, possèdent l'odeur pénétrante de l'ammoniaque.

La chaleur volatilise ou décompose tous les sels ammoniacaux; ceux qui contiennent des acides gazeux, comme l'acide chlorhydrique, se sublimment sans éprouver d'altération; cependant plusieurs sels ammoniacaux dont l'acide est volatil éprouvent une décomposition partielle sous l'influence de la chaleur: ainsi le sulfate, l'azotate, l'azotite, sont décomposés au-dessous du rouge sombre. Lorsque l'acide est fixe, l'ammoniaque se dégage complétement par l'action de la chaleur. Ainsi les phosphates, les borates d'ammoniaque sont décomposés par la chaleur en ammoniaque, en eau, et laissent un résidu d'acide pyrophosphorique ou d'acide borique.

Un sel ammoniacal neutre, soumis à l'action de la chaleur, dégage ordinairement une partie de son ammoniaque et se transforme d'abord en un sel acide.

Le chlore décompose facilement les sels ammoniacaux; s'il est en excès, il s'unit aux deux éléments de l'ammoniaque, pour former avec l'azote, du chlorure d'azote, et avec l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique.

L'amalgame de potassium agit, comme nous l'avons dit précédemment, sur les sels ammoniacaux humides ou en dissolution concentrée; cet amalgame détermine la décomposition de l'eau et du sel, et forme de l'hydrure ammoniacal de mercure (ammoniure de mercure).

Les sels ammoniacaux, soumis à l'action oxydante d'un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse, produisent de l'acide azotique (M. Kulhmann). Ces sels subissent la même transformation lorsqu'on les soumet, en présence d'un excès d'air ou d'oxygène, à l'influence de la chaleur et de la mousse de platine.

Les sels ammoniacaux sont très faciles à distinguer de tous les autres sels. Les alcalis fixes, la potasse, la soude, la chaux, etc., en dégagent, même à froid, un gaz qui ramène au bleu le papier rouge de tournesol : cette propriété n'est partagée par aucun autre fluide élastique; de plus, l'ammoniaque possède une odeur pénétrante et caractéristique, et pro-

duit, à l'approche d'un tube trempé dans l'acide chlorhydrique affaibli, des fumées blanches, très épaisses, de chlorhydrate d'ammoniaque.

Les sels ammoniacaux se reconnaissent encore au moyen des réactifs suivants :

*Acide tartrique.* — Précipité blanc cristallin de bitartrate d'ammoniaque, si l'acide tartrique est en grand excès : ce précipité est beaucoup plus soluble dans l'eau que le bitartrate de potasse.

*Acide hydrofluosilicique.* — Précipité blanc gélatineux.

*Acide chlorique, acide perchlorique, acide carbazotique.* — Pas de précipité.

*Sulfate d'alumine.* — Précipité blanc, cristallin, peu soluble, d'alun ammoniacal.

*Chlorure de platine.* — Précipité jaune de chlorure ammoniaco-platinique, peu soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool, laissant du platine pur par la calcination.

Les sels ammoniacaux ne forment pas de précipités dans les carbonates alcalins, les sulfures et le cyanoferrure de potassium.

On analyse les sels ammoniacaux en précipitant leur dissolution par le bichlorure de platine, lavant le précipité avec de l'alcool, qui ne dissout que l'excès de sel de platine, et déterminant le poids du chlorure ammoniaco-platinique dont la composition est connue.

On peut encore analyser les sels ammoniacaux en les décomposant par un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique et mesurant le volume d'azote qui se produit ; cette analyse s'exécute dans un appareil qui sera décrit à l'article *Analyse des substances organiques azotées.*

Les sels ammoniacaux peuvent être également analysés en les décomposant par une base alcaline, et faisant rendre l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique dont le titre est déterminé avant et après l'expérience au moyen du sucrate de chaux. (M. Péligot.)

---

### CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HCl$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $AzH^3$ | 212,50 | | 31,81 |
| HCl | 455,70 | | 68,19 |
| | 668,20 | | 100,00 |

Le chlorhydrate d'ammoniaque, appelé souvent *sel ammoniac*, cristallise ordinairement en longues aiguilles qui se groupent sous forme de barbes de plume, et plus rarement en cubes ou en octaèdres ; sa saveur est piquante ; il n'a pas d'odeur sensible ; sa densité est égale à 1,45.

100 parties d'eau dissolvent 36 parties de sel ammoniac à la température de 18°. 100 parties d'eau à 100° en dissolvent 89 parties.

Le chlorhydrate d'ammoniaque est soluble dans l'alcool.

Ce sel se sublime, sans éprouver d'altération, à une température un peu inférieure au rouge sombre : il est toujours anhydre.

Plusieurs métaux, et particulièrement les métaux des premières sections, peuvent le décomposer. Il se dégage du gaz ammoniac et de l'hydrogène, et il se forme un chlorure métallique.

Le potassium et le sodium produisent cette décomposition à une température assez basse ; l'étain, le zinc, le fer, agissent sur le sel ammoniac à une température plus élevée : l'expérience se fait facilement en introduisant le mélange dans une petite cornue de verre à laquelle on adapte un tube recourbé qui s'engage sous une cloche pleine de mercure ; on recueille ainsi 6 volumes d'hydrogène pour 2 volumes d'azote.

Presque tous les oxydes décomposent le sel ammoniac en donnant naissance à des chlorures métalliques, à de l'azote et à de l'eau. Les oxydes de nickel et de cobalt sont ramenés à l'état métallique quand on les chauffe avec du sel ammoniac.

La dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque peut dissoudre certains oxydes métalliques, et principalement l'oxyde de zinc.

Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur du chlorhydrate d'ammoniaque en poudre, il se forme une combinaison particulière que l'eau décompose rapidement en acide chlorhydrique et en sulfate d'ammoniaque. (M. H. Rose.)

Le sel ammoniac est élastique, et se laisse difficilement pulvériser : pour l'obtenir en poudre très fine, on peut en faire une dissolution bouillante concentrée, qu'on refroidit le plus promptement possible en l'agitant continuellement ; on produit ainsi un précipité cristallin, qui se réduit en une poudre fine lorsqu'on le dessèche.

### État naturel.

Le chlorhydrate d'ammoniaque se trouve dans l'urine humaine et dans la fiente de quelques animaux, particulièrement dans celle des chameaux. Il existe en petite quantité dans les environs des volcans, et dans les fissures de certaines mines de houille en combustion.

### Préparation.

On obtient directement le chlorhydrate d'ammoniaque en unissant l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique à l'état gazeux ; on reconnaît que ces deux gaz se combinent à volumes égaux pour former le sel ammoniac.

Ce sel a été pendant longtemps fabriqué exclusivement en Égypte. On l'obtenait dans ce pays en recueillant les produits volatils qui proviennent de la combustion de la fiente des chameaux.

On prépare maintenant le chlorhydrate d'ammoniaque en décompo-

sant, à l'aide de la chaleur, le sulfate d'ammoniaque par le chlorure de sodium.

Pour produire économiquement le sulfate d'ammoniaque, on transforme en sulfate le carbonate ammoniacal qui provient soit de la distillation des matières animales, soit des eaux de condensation du gaz de l'éclairage, des urines putréfiées, des eaux vannes, etc. On fait filtrer ces eaux qui sont chargées de carbonate d'ammoniaque, sur des couches de sulfate de chaux réduit en poudre fine; il se forme du carbonate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque soluble qu'on retire par évaporation.

On peut encore obtenir du sulfate d'ammoniaque en traitant le carbonate d'ammoniaque par le sulfate de fer ou le sulfate de manganèse qui forment des carbonates de fer ou de manganèse insolubles, et du sulfate d'ammoniaque.

Le sulfate d'ammoniaque étant une fois produit, pour le changer en chlorhydrate, il suffit de le chauffer avec du chlorure de sodium, qui le transforme en sulfate de soude et en chlorhydrate d'ammoniaque qui se volatilise : $AzH^3,HO,SO^3 + NaCl = AzH^3,HCl + NaO,SO^3$.

Au lieu d'opérer par la voie sèche, on agit quelquefois sur des dissolutions de sulfate d'ammoniaque et de sel marin. En évaporant une dissolution d'un mélange de ces deux sels, il se fait une double décomposition; le sel ammoniac cristallise le premier, tandis que le sulfate de soude reste dans les eaux mères.

On fabrique aussi le sel ammoniac dans quelques localités, en recevant directement, dans de l'acide chlorhydrique du commerce, le carbonate d'ammoniaque produit par distillation.

### Usages.

Le sel ammoniac sert à préparer l'ammoniaque pour les besoins des arts et pour les laboratoires de chimie.

On l'emploie dans la fabrication du sesquicarbonate d'ammoniaque médicinal.

Il sert pour le décapage des métaux, et particulièrement du cuivre; dans ce cas, l'ammoniaque du chlorhydrate réduit, par son hydrogène, une partie de l'oxyde de cuivre à l'état métallique, et le chlore transforme l'autre partie en protochlorure de cuivre qui se volatilise.

Le sel ammoniac est employé aussi dans quelques opérations de teinture.

Le chlorure d'argent étant soluble dans une dissolution aqueuse de sel ammoniac, on se sert quelquefois d'un mélange de ces deux sels avec de l'eau pour argenter à froid le cuivre et le laiton.

Le sel ammoniac est employé dans l'extraction du platine pour précipiter ce métal de sa dissolution dans l'eau régale.

Enfin le sel ammoniac entre dans la composition d'un lut servant à fixer le fer dans la pierre : ce lut se prépare en arrosant avec une dissolution de sel ammoniac, de la limaille de fer préalablement mêlée à un ou deux centièmes de soufre.

### CHLORURES DOUBLES AMMONIACAUX.

Le chlorhydrate d'ammoniaque forme des sels doubles avec les chlorures de magnésium, de zinc, de cadmium, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, d'étain, de molybdène, d'antimoine, de mercure, d'or, d'iridium, de palladium, de rhodium, etc.

Il s'unit en outre à certains oxydes métalliques.

### BROMHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HBr$. — IODHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HI$.

Ces deux sels présentent beaucoup d'analogie avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Ils sont solubles dans l'eau, cristallisables et volatils : ils sont formés, comme le sel ammoniac, de volumes égaux d'acide et d'ammoniaque.

On les obtient en saturant directement par l'ammoniaque les acides bromhydrique et iodhydrique.

### FLUORHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HFl$.

On prépare ce sel en distillant dans un appareil de platine ou d'argent un mélange bien sec formé de 1 partie de sel ammoniac et de 2 parties 1/4 de fluorure de sodium (Berzelius). Le fluorhydrate d'ammoniaque peut aussi être obtenu directement en saturant l'acide fluorhydrique par l'ammoniaque.

Le fluorhydrate d'ammoniaque cristallise en prismes incolores qui entrent en fusion avant de se sublimer ; il ne s'altère pas à l'air et se dissout facilement dans l'eau.

Il attaque le verre facilement.

On peut graver sur verre en employant une dissolution de fluorhydrate d'ammoniaque, au lieu d'acide fluorhydrique : on laisse sécher le sel sur le verre, et lorsque son action est produite, on lave à grande eau la pièce gravée.

Le fluorhydrate d'ammoniaque absorbe le gaz ammoniac avec rapidité.

La dissolution de ce sel perd de l'ammoniaque par l'évaporation, et laisse déposer des cristaux grenus, efflorescents, qu'on considère comme un bifluorhydrate d'ammoniaque $AzH^3,(HFl)^2$.

L'ammoniaque forme des sels cristallisables avec les fluorures de bore et de silicium.

### CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HCy$.

Ce sel est incolore; il cristallise en cubes; il est volatil et très soluble dans l'eau ; son odeur est à la fois prussique et ammoniacale : il est presque aussi vénéneux que l'acide cyanhydrique.

Le cyanhydrate d'ammoniaque est formé de volumes égaux de vapeur d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, unis sans condensation.

On prépare le cyanhydrate d'ammoniaque : 1° en combinant directement l'ammoniaque avec l'acide cyanhydrique; 2° en distillant un mélange à équivalents égaux de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque; 3° en distillant un mélange de 3 parties de sel ammoniac, 2 parties de cyanoferrure de potassium et 10 parties d'eau.

On produit encore du cyanhydrate d'ammoniaque en faisant passer du gaz ammoniac sec sur des charbons placés dans un tube de porcelaine et chauffés au rouge. Il se dégage de l'hydrogène et de l'azote, et si le tube communique avec un ballon condensateur suffisamment refroidi, il se dépose dans ce ballon des cristaux de cyanhydrate d'ammoniaque. (M. Langlois.)

### SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HCyS^2$.

On prépare aisément ce composé en faisant digérer à chaud du soufre en fleurs avec une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque mêlée d'acide cyanhydrique. L'excès de sulfhydrate d'ammoniaque est chassé par l'ébullition ; il ne reste plus qu'à filtrer la liqueur et à l'évaporer jusqu'à cristallisation. (M. Liebig.)

On peut aussi préparer le sulfocyanhydrate d'ammoniaque en soumettant à la distillation un mélange de sel ammoniac et de sulfocyanure de potassium.

Le sulfocyanhydrate d'ammoniaque se rencontre dans les produits de la distillation de la houille. C'est à la présence de ce composé et de traces de fer qu'on doit attribuer la coloration rouge de certains aluns fabriqués avec le sulfate d'ammoniaque provenant des usines à gaz.

### SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE HYDROSULFURÉ. $AzH^3,HS,HCyS^2$.

Quand on maintient pendant plusieurs heures à la température de 15°, dans un flacon hermétiquement bouché, un mélange de 100 volumes d'alcool absolu saturé de gaz ammoniac et d'une dissolution de 16 volumes de sulfure de carbone dans 40 volumes d'alcool, il se dépose des cristaux de sulfocarbonate d'ammoniaque ; l'eau mère, entourée de glace, abandonne de longs cristaux d'un jaune-citron, qui se décom-

posent immédiatement au contact de l'eau et sont représentés par la formule : $AzH^3,HS,HCyS^2$.

On obtient un composé particulier en traitant par le chlore le sulfocyanhydrate d'ammoniaque hydrosulfuré. On dissout 1 partie de ce sel dans 6 parties d'eau, et l'on ajoute peu à peu de l'eau de chlore à cette dissolution. Il se forme un abondant précipité blanc par l'agitation ; mais ce précipité étant décomposé par le chlore, on a soin de ne pas employer un excès de ce réactif.

Le précipité, lavé et séché, est incolore, inodore, très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther. L'eau bouillante le décompose en formant de l'acide sulfocyanhydrique. On peut l'obtenir sous forme de lamelles cristallines par l'évaporation de sa dissolution dans l'éther. Avec les bases il donne des mélanges de sulfures et de sulfocyanures.

La composition de ce corps est représentée par la formule $C^2AzH^2S^4$ ; on peut le considérer comme une combinaison d'acide sulfhydrique et de sulfocyanogène ou d'acide persulfocyanhydrique :

$$C^2AzH^2S^4 = CyS^2,2HS = (CyS^3,H),HS.$$

On obtient un composé qui ne diffère du précédent que par un équivalent de soufre qu'il contient en plus, en décomposant par l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau le sulfocyanhydrate d'ammoniaque hydrosulfuré. Le composé $C^2AzH^2S^3 = (CyS^2,H),HS$ est un liquide oléagineux, incolore, que l'eau décompose rapidement, et qui produit avec les bases des combinaisons qu'on peut représenter par $(CyS^2,H),MS$.

(M. Zeise.)

---

## COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE SULFHYDRIQUE.

Lorsqu'on fait arriver dans un flacon maintenu à une température très basse un courant de gaz acide sulfhydrique sec et de gaz ammoniac sec et en excès, il se produit un composé blanc formé de 2 volumes d'ammoniaque et de 1 volume d'hydrogène sulfuré, qui a pour formule : $AzH^3,HS$. (M. Bineau.)

Si, au contraire, l'hydrogène sulfuré est employé en excès, les deux gaz s'unissent à volumes égaux et produisent une combinaison représentée par $AzH^3,2HS$ ; dans la théorie de l'ammonium, ce corps est un *sulfhydrate de sulfure d'ammonium* ayant pour formule : $AzH^4S,HS$, et correspondant par sa composition au sulfhydrate de sulfure de potassium $KS,HS$.

On connaît encore d'autres combinaisons d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque, mais on peut les considérer comme des mélanges des deux composés précédents.

### SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HS$.

| | | |
|---|---|---|
| $AzH^3$ | 212,50 | 50,00 |
| HS | 212,50 | 50,00 |
| | 425,00 | 100,00 |

Le sulfhydrate d'ammoniaque préparé à une basse température et à l'abri de l'air, avec un excès de gaz ammoniac, se présente en aiguilles ou en belles lames cristallines blanches, très volatiles, d'une saveur à la fois piquante et sulfureuse ; il est considéré comme un violent poison.

Exposé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène, prend une coloration jaune en se changeant en sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque (polysulfure d'ammonium), puis successivement en hyposulfite, en sulfite et en sulfate d'ammoniaque.

La dissolution aqueuse du sulfhydrate d'ammoniaque est incolore. On s'en sert comme réactif; on la prépare ordinairement en divisant une dissolution d'ammoniaque en deux parties égales, faisant passer dans l'une de ces parties de l'acide sulfhydrique jusqu'à refus et y ajoutant ensuite l'autre partie qui a été mise en réserve : $AzH^3,2HS$ mêlé avec $AzH^3$ donne en effet $2(AzH^3,HS)$.

On peut aussi préparer le sulfhydrate d'ammoniaque par double décomposition, en traitant le carbonate d'ammoniaque par une dissolution froide et concentrée de monosulfure de baryum.

### SULFHYDRATES SULFURÉS D'AMMONIAQUE.

Le sulfhydrate d'ammoniaque se combine, soit directement, soit indirectement, avec plusieurs équivalents de soufre, pour former : 1° un sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré $AzH^3,HS,S$, ou bisulfure d'ammonium $AzH^4S^2$; 2° un sulfhydrate trisulfuré $AzH^3,HS,S^3$, ou quadrisulfure d'ammonium $AzH^4S^4$; 3° un sulfhydrate quadrisulfuré $AzH^3,HS,S^4$, ou pentasulfure d'ammonium $AzH^4S^5$; 4° un sulfhydrate sextisulfuré $AzH^3,HS,S^6$, ou heptasulfure d'ammonium $AzH^4S^7$.

### SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE MONOSULFURÉ. $AzH^3,HS,S$.

| | | |
|---|---|---|
| $AzH^3$ | 212,50 | 34,00 |
| HS | 212,50 | 34,00 |
| S | 200,00 | 32,00 |
| | 625,00 | 100,00 |

Ce composé est connu à l'état anhydre et à l'état hydraté. On l'obtient anhydre, sous la forme de cristaux jaunes volumineux, en faisant passer simultanément des vapeurs de soufre et de sel ammoniac dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, et communiquant par une allonge avec un récipient qu'on entoure d'un mélange de glace et de sel. Le sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré se condense dans ce récipient.

Le sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré est très déliquescent, et se convertit, sous l'influence de l'humidité, en un liquide d'un jaune foncé. Les acides, même les plus faibles, le décomposent, précipitent du soufre, et dégagent de l'hydrogène sulfuré.

Ce composé peut être obtenu hydraté, en exposant à l'air le corps anhydre, ou mieux en distillant un mélange de 1 partie de sel ammoniac, 1 partie de chaux et 1/2 partie de soufre.

Le liquide jaune, oléagineux, très volatil, qui résulte de cette dernière réaction est connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur fumante de Boyle*. On ne doit pas le considérer comme formé uniquement d'eau et de sulfhydrate monosulfuré d'ammoniaque; il est mêlé ordinairement d'autres composés plus sulfurés.

La liqueur fumante de Boyle a une odeur fétide; elle répand à l'air des fumées blanches qui sont principalement formées d'hyposulfite d'ammoniaque.

### SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE TRISULFURÉ. $AzH^3,HS,S^3$.

Ce corps a été obtenu en faisant passer alternativement de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique dans l'eau mère du sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré; il se présente sous la forme de gros cristaux translucides qui sont solubles dans l'alcool. (M. Fritzsche.)

### SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE QUADRISULFURÉ. $AzH^3,HS,S^4$.

Ce composé se prépare en mélangeant du soufre avec une dissolution aqueuse concentrée de sulfhydrate ou de bisulfhydrate d'ammoniaque, et en faisant arriver successivement dans cette dissolution du gaz ammoniac et de l'acide sulfhydrique. Cette manière d'opérer a pour objet de concentrer la liqueur en augmentant la proportion de sulfhydrate d'ammoque, et de permettre ainsi à une grande quantité de soufre d'entrer en combinaison. Au bout d'un certain temps, la liqueur se prend en un magma cristallin ; on le dissout dans l'eau chaude, et par le refroidissement de la liqueur il se dépose de beaux prismes à quatre pans d'une couleur jaune, dont la composition correspond à la formule $AzH^3,HS,S^4$.

Ce corps se dissout dans l'eau sans s'altérer, lorsque la dissolution est faite à l'abri de l'air et de l'acide carbonique. Il présente les réactions générales des polysulfures, et s'altère à l'air avec la même rapidité que le sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré. (M. Fritzsche.)

### SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SEXTISULFURÉ. $AzH^3,HS,S^6$.

Ce composé se forme par la décomposition spontanée du sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré : $2(AzH^3,HS,S^4) = AzH^3,HS,S^6 + AzH^3 + HS + 2S$. (M. Fritzsche.)

Comme cette décomposition est fort lente, on prépare plus facilement le sulfhydrate d'ammoniaque sextisulfuré en dissolvant le sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré dans son eau mère, et laissant refroidir la liqueur chaude sous une cloche, à l'abri du contact de l'air. Il se dépose bientôt des cristaux d'un rouge rubis.

Le sulfhydrate d'ammoniaque sextisulfuré possède presque toutes les propriétés du sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré. Il est moins soluble dans l'eau que ce dernier corps, et moins facilement altérable à l'air, surtout quand on le conserve à l'abri des rayons directs de la lumière.

---

## SULFOSELS AMMONIACAUX.

Le sulfhydrate d'ammoniaque (sulfure d'ammonium) s'unit au sulfure de carbone, aux sulfures d'arsenic, aux sulfures de tungstène, de molybdène, de tellure, etc., pour former des *sulfosels ammoniacaux*.

Un des sulfosels ammoniacaux les plus remarquables est le sulfocarbonate d'ammoniaque $AzH^3,HS,CS^2$, qu'on obtient en faisant agir 1 partie (en volume) de sulfure de carbone sur 10 parties d'alcool anhydre saturé de gaz ammoniac ; le mélange entouré de glace fondante laisse déposer des cristaux jaunes, solubles dans l'eau, et volatils sans décomposition. Quand on traite le sulfure de carbone par l'ammoniaque en présence de l'eau, on obtient un mélange de carbonate et de sulfocarbonate d'ammoniaque.

Le sulfure de carbone et le gaz ammoniac peuvent se combiner directement et former un composé jaune-citron qui se change au contact de l'eau en sulfocarbonate d'ammoniaque.

---

### AZOTATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HO,AzO^5$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $AzH^3$ | 212,50 | | 21,25 |
| HO | 112,50 | | 11,25 |
| $AzO^5$ | 675,00 | | 67,50 |
| | 1000,00 | | 100,00 |

Ce sel, connu autrefois sous le nom de *nitrum flammans*, cristallise en

aiguilles longues et flexibles, qui s'accolent ordinairement et forment des cannelures. Si la cristallisation se fait avec lenteur, on obtient de beaux prismes à base hexagonale, semblables à ceux du nitre, et qui sont d'une transparence parfaite.

L'azotate d'ammoniaque a une saveur piquante; il est légèrement déliquescent, soluble dans la moitié de son poids d'eau à 18°; sa dissolution saturée, qui bout à 164°, contient sur 100 parties 47,8 de sel et 52,2 d'eau. Ce sel est un de ceux qui produisent le plus grand abaissement de température en se dissolvant dans l'eau, et peut être employé pour former de la glace : sa dissolution aqueuse concentrée, mêlée avec de l'eau, produit encore du froid. (Gay-Lussac.)

L'azotate d'ammoniaque est toujours anhydre, quelle que soit la température à laquelle on l'ait fait cristalliser. Il entre en fusion vers 200°, et se prend par le refroidissement en une masse opaque.

Entre 230 et 250° il se décompose en eau et en protoxyde d'azote :

$$AzH^3,HO,AzO^5 = 4HO + 2AzO.$$

Quand ce sel est pur et qu'on le chauffe avec beaucoup de précaution, il ne donne que de l'eau et du protoxyde d'azote ; mais si la décomposition est faite avec rapidité, et qu'on porte le sel à une température trop élevée, le vase distillatoire se remplit d'une fumée blanche, et le protoxyde d'azote qui se dégage est mêlé d'ammoniaque, de bi-oxyde d'azote, et, suivant quelques chimistes, d'azote libre et d'acide hypo-azotique.

En présence de la mousse de platine, l'azotate d'ammoniaque se décompose vers 170° en eau, en azote et en acide azotique. (MM. Millon et Reiset.)

Cette décomposition est représentée par l'équation suivante :

$$5(AzH^3,HO,AzO^5) = 2(AzO^5,HO) + 8HO + 8Az.$$

Projeté dans un creuset chauffé au rouge, l'azotate d'ammoniaque s'enflamme subitement en produisant un léger sifflement et une lueur jaunâtre ; l'inflammation est due à la combinaison rapide de l'oxygène de l'acide azotique avec l'hydrogène de l'ammoniaque. Ce sel fait brûler avec beaucoup de vivacité la plupart des matières organiques et même le charbon. Traité par l'acide sulfurique en excès et très concentré, il se transforme, comme par la chaleur, en eau qui est absorbée par l'acide sulfurique et en protoxyde d'azote qui se dégage. (Pelouze.)

**Préparation.**

On peut obtenir l'azotate d'ammoniaque en versant un léger excès d'ammoniaque liquide dans de l'acide azotique; on concentre la dissolution et on l'abandonne à un refroidissement lent.

L'azotate d'ammoniaque prend naissance quand on soumet à l'action

de la chaleur ou de l'électricité un mélange d'azote et d'oxygène avec un excès d'hydrogène, et lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique dans de l'acide azotique étendu d'eau.

L'azotate d'ammoniaque se forme encore lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur certains métaux et surtout sur l'étain.

### AZOTATES AMMONIACAUX DOUBLES.

L'azotate d'ammoniaque forme un grand nombre de sels doubles en s'unissant à d'autres azotates. Il se combine aussi avec des oxydes métalliques ammoniacaux.

Les principaux azotates ammoniacaux doubles sont ceux de cobalt, de nickel, d'étain et de mercure.

### AZOTITE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HO,AzO^3$.

Ce sel est très soluble dans l'eau. Il cristallise en aiguilles confuses. La chaleur le décompose en eau et en azote : $AzH^3,HO,AzO^3 = 4HO + 2Az$. L'acide sulfurique concentré en opère aussi la décomposition et dégage de l'azote.

La dissolution d'azotite d'ammoniaque peut être évaporée à la température ordinaire sans que ce sel éprouve aucune altération, mais elle laisse dégager de l'azote quand on la fait bouillir; cette dissolution est souvent employée dans les laboratoires pour préparer de l'azote.

On obtient l'azotite d'ammoniaque par double décomposition en traitant le sulfate d'ammoniaque par l'azotite de plomb. On prépare encore l'azotite d'ammoniaque en dissolvant de l'acide hypo-azotique dans de l'ammoniaque; il se forme ainsi un mélange d'azotate et d'azotite.

On peut encore obtenir l'azotite d'ammoniaque en faisant arriver dans de l'ammoniaque liquide le gaz rutilant qu'on produit en dissolvant l'amidon dans l'acide azotique.

Un mélange d'azotite de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution dans l'eau dégage en abondance de l'azote lorsqu'on le fait bouillir ; il se forme évidemment dans ce cas de l'azotite d'ammoniaque qui se décompose ensuite par l'ébullition.

---

### SULFATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HO,SO^3$.

| | | |
|---|---|---|
| $AzH^3$ | 212,50 | 25,75 |
| HO | 112,50 | 13,63 |
| $SO^3$ | 500,00 | 60,62 |
| | 825,00 | 100,00 |

On rencontre le sulfate d'ammoniaque en petite quantité dans l'acide borique naturel et dans quelques schistes alumineux.

Ce sel est incolore, d'une saveur amère et très piquante, soluble dans son poids d'eau bouillante et seulement dans deux fois son poids d'eau à 15°. Il cristallise avec facilité et affecte les mêmes formes que le sulfate de potasse, avec lequel il est isomorphe. Il est insoluble dans l'alcool.

Il forme un grand nombre de sels doubles isomorphes avec les sels de potasse correspondants : dans ces sels, 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent d'eau, ou bien 1 équivalent d'*oxyde d'ammonium* $AzH^4O$, remplace à la manière ordinaire 1 équivalent de potasse.

Le sulfate d'ammoniaque fond à 140°, et résiste à toute décomposition jusqu'à 180° ; au delà de ce terme, il abandonne de l'ammoniaque, et se transforme en bisulfate ; ce dernier sel se détruit à son tour, et produit de l'azote, de l'eau, et du sulfite acide d'ammoniaque qui se sublime.

Le sulfate d'ammoniaque forme un grand nombre de sels doubles dont les plus importants sont indiqués dans le tableau suivant :

| | |
|---|---|
| Sulfate d'ammoniaque et d'alumine. . . . | $[AzH^3,HO,SO^3],[Al^2O^3,(SO^3)^3],24HO$ ; |
| — et de sesqui-oxyde de fer. . . . . | $[AzH^3,HO,SO^3],[Fe^2O^3,(SO^3)^3],24HO$ ; |
| — et de sesqui-oxyde de manganèse. . | $[AzH^3,HO,SO^3],[Mn^2O^3,(SO^3)^3],24HO$ ; |
| — et de magnésie. . . | $(AzH^3,HO,SO^3),(MgO,SO^3),7HO$ ; |
| — et de protoxyde de manganèse . . . | $(AzH^3,HO,SO^3),(MnO,SO^3),7HO$ ; |
| — et de zinc . . . . . | $(AzH^3,HO,SO^3),(ZnO,SO^3),7HO$ ; |
| — et de protoxyde de fer . . . . . | $(AzH^3,HO,SO^3),(FeO,SO^3),7HO$ ; |
| — et de nickel . . . . | $(AzH^3,HO,SO^3),(NiO,SO^3),7HO$ ; |
| — et de cuivre . . . . | $(AzH^3,HO,SO^3),(CuO,SO^3),7HO$. |

Le sulfate d'ammoniaque s'unit aussi avec un grand nombre d'oxydes ammoniacaux.

### Préparation.

On obtient le sulfate d'ammoniaque dans les laboratoires en versant un excès d'ammoniaque dans de l'acide sulfurique faible, et en évaporant la liqueur.

On prépare le sulfate d'ammoniaque dans les arts, en décomposant le sulfate de chaux ou le sulfate de fer par le carbonate d'ammoniaque impur provenant de la distillation de matières animales : le liquide brun qui se forme est évaporé à siccité ; le produit de cette évaporation est légèrement grillé et repris par l'eau, qui laisse les matières organiques décomposées par le grillage, et dissout le sulfate d'ammoniaque qui se dépose ensuite par l'évaporation en cristaux incolores.

Les urines putréfiées, les eaux vannes, les eaux de condensation du gaz d'éclairage, servent aussi à la préparation du sulfate d'ammoniaque.

**Usages.**

Le principal usage du sulfate d'ammoniaque consiste dans la fabrication de l'alun ammoniacal. On s'en sert aussi comme engrais.

**BISULFATE D'AMMONIAQUE.** $AzH^3,HO,(SO^3)^2,HO$.

Ce sel est déliquescent, facilement cristallisable, soluble dans l'alcool. Lorsqu'on sature par les alcalis l'excès d'acide qu'il renferme, on obtient des sels doubles qui sont très stables et cristallisent aisément.

On prépare le bisulfate d'ammoniaque en unissant 1 équivalent d'acide sulfurique à 1 équivalent de sulfate neutre d'ammoniaque ou à 1/2 équivalent d'ammoniaque.

---

## COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE CARBONIQUE.

L'acide carbonique forme, avec l'ammoniaque et l'eau, des combinaisons nombreuses qui ont été examinées avec soin par M. H. Rose.

Avant les expériences de cet habile chimiste, on croyait qu'il n'existait que trois carbonates d'ammoniaque, correspondant par leur composition aux trois carbonates de potasse ou de soude.

M. H. Rose a démontré que le carbonate neutre d'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque anhydre $AzH^3,CO^2$ s'unissent en un grand nombre de proportions avec le bicarbonate d'ammoniaque ; il paraît même que ces composés peuvent se combiner avec un quadricarbonate d'ammoniaque.

Les carbonates d'ammoniaque sont décomposés par la chaux, comme les carbonates de potasse et de soude ; la liqueur retient en dissolution une certaine quantité de chaux. (Pelouze.)

**CARBONATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.** $AzH^3,HO,CO^2$.

Le carbonate neutre d'ammoniaque n'est pas connu jusqu'à présent à l'état de liberté, mais il peut être obtenu en dissolution dans l'eau et dans l'alcool, et surtout en combinaison avec le bicarbonate d'ammoniaque.

Cependant il paraît qu'une dissolution alcoolique de sesquicarbonate d'ammoniaque, soumise à l'ébullition, donne, par le refroidissement, du carbonate neutre d'ammoniaque presque pur. (M. Humfeld.)

**CARBONATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE.** $AzH^3,CO^2$.

Le gaz ammoniac et l'acide carbonique gazeux s'unissent avec lenteur, et produisent une poudre blanche, cristalline, d'une densité égale à

0,902, formée de 2 volumes d'ammoniaque et de 1 volume d'acide carbonique. Ce corps peut donc être représenté par $AzH^3,CO^2$. On voit qu'il diffère du carbonate neutre d'ammoniaque par 1 équivalent d'eau ; il appartient sans doute à la classe des amides.

Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se dissout et se transforme en un mélange d'ammoniaque libre et de bicarbonate d'ammoniaque.

Son odeur est ammoniacale : lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se sublime sans altération. 1 volume de ce composé est formé de 1/3 de volume d'acide carbonique et de 2/3 de volume de gaz ammoniac. (M. H. Rose, M. Bineau.)

Quelques chimistes considèrent le composé $AzH^3,CO^2$ comme une combinaison de carbonamide $AzH^2CO$ avec le carbonate neutre d'ammoniaque. En effet :

$$2(AzH^3,CO^2) = AzH^2CO + AzH^3,HO,CO^2.$$

**SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE (CARBONATE D'AMMONIAQUE DES PHARMACIES, SEL VOLATIL D'ANGLETERRE).** $(AzH^3)^2,2HO,(CO^2)^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $2AzH^3$ | 425,00 | | 28,81 |
| $2HO$ | 225,00 | | 15,25 |
| $3CO^2$ | 825,00 | | 55,94 |
| | 1475,00 | | 100,00 |

On prépare ce sel en chauffant un carbonate alcalin ou terreux, et particulièrement le carbonate de chaux, avec le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque. On fait un mélange de 1 partie de carbonate de chaux et de 2 parties de sel ammoniac ; on l'introduit dans une cornue de grès que l'on remplit aux trois quarts et qu'on chauffe modérément ; bientôt les deux sels se décomposent réciproquement : il se dégage de l'eau, du gaz ammoniac et du sesquicarbonate d'ammoniaque qui se condense en croûtes blanches, cristallines, dans le col de la cornue et dans le récipient. On facilite la condensation des vapeurs en refroidissant le récipient avec des linges mouillés. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir l'appareil, on détache le sesquicarbonate du récipient. Ce sel est conservé dans des flacons bien bouchés. Lorsqu'on s'est servi de chlorhydrate ou de sulfate d'ammoniaque impurs, on obtient un produit coloré qu'il faut soumettre à une nouvelle sublimation. 1 kilogramme de sel ammoniac donne 700 à 800 grammes de sesquicarbonate d'ammoniaque.

Il est facile de se rendre compte du dégagement de l'ammoniaque dans l'opération précédente, en se rappelant que les sels employés pour la préparation du sesquicarbonate d'ammoniaque sont neutres, tandis que ce dernier sel contient 1 équivalent 1/2 d'acide carbonique pour un seul équivalent d'ammoniaque.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque ayant pour formule : $(AzH^3)^2$, $(HO)^2$, $(CO^2)^3$, peut être considéré comme une combinaison de carbonate neutre et de bicarbonate d'ammoniaque. En effet : $(AzH^3)^2,(HO)^2,(CO^2)^3 = AzH^3,HO,CO^2 + AzH^3,HO,(CO^2)^2$.

L'action de l'eau sur le sesquicarbonate d'ammoniaque semble confirmer cette manière de voir. Lorsqu'on traite, en effet, ce sel par de petites quantités d'eau froide, le carbonate neutre se dissout, tandis qu'il reste des cristaux grenus de bicarbonate d'ammoniaque. Le sesquicarbonate d'ammoniaque conservé dans des vases mal fermés perd de l'ammoniaque et du carbonate neutre d'ammoniaque et se transforme lentement en bicarbonate.

La réaction du sesquicarbonate d'ammoniaque est fortement alcaline; sa saveur est caustique et piquante, son odeur ammoniacale très prononcée. Il cristallise avec 5 équivalents d'eau à une température voisine de 0° ; on l'obtient sous la forme de gros octaèdres transparents à base rhombe. Il existe donc deux états d'hydratation du sesquicarbonate d'ammoniaque; nous avons vu, en effet, que le sel obtenu par voie sèche ne renferme que 2 équivalents d'eau.

La chaleur décompose le sesquicarbonate d'ammoniaque en acide carbonique et en deux sels ammoniacaux de composition et de volatilité différentes. (M. H. Rose.)

Le carbonate le moins volatil, celui qui s'est condensé le plus près du vase distillatoire, a pour composition : $(AzH^3)^4,(HO)^4,(CO^2)^5$.

Le second sel, qui est plus volatil que le précédent, a pour composition : $(AzH^3)^2,HO,(CO^2)^2$. On peut le considérer comme formé de carbonate neutre d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque anhydre : $(AzH^3)^2,HO,(CO^2)^2 = AzH^3,HO,CO^2 + AzH^3,CO^2$.

La décomposition du sesquicarbonate d'ammoniaque par la chaleur s'opère dès le commencement de la distillation et avant même que le sel soit entré en fusion ; en continuant à le chauffer, il se liquéfie ; et si dans cet état on l'abandonne au refroidissement, il s'en dépose des cristaux qui sont identiques avec ceux que l'on obtient en faisant cristalliser le sesquicarbonate dans l'eau et qui contiennent 5 équivalents d'eau.

L'eau mère d'où l'on a séparé ces cristaux renferme en dissolution du carbonate neutre d'ammoniaque.

Plusieurs autres carbonates se forment par des distillations successives du sel qui a pour formule : $(AzH^3)^4,(HO)^4,(CO^2)^5$, ou bien en arrêtant la distillation et faisant cristalliser la masse saline en fusion.

Ces sels ont pour composition :

1° $(AzH^3)^4,(HO)^4,(CO^2)^5,8HO$ ;
2° $(AzH^3)^4,(HO)^4,(CO^2)^5,HO$ ;
3° $AzH^3,HO,(CO^2)^2,2HO$ ;
4° $(AzH^3)^4,(HO)^4,(CO^2)^7,8HO$.

Enfin quand on fait évaporer dans le vide une dissolution de sesquicarbonate d'ammoniaque à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique concentré, une partie de l'ammoniaque est absorbée par cet acide, et il reste un sel qui a pour composition $(AzH^3)^4,(HO)^4,(CO^2)^9,5HO$, et qu'on peut considérer comme composé de 1 équivalent de quadricarbonate $= AzH^3,HO,(CO^2)^4,3HO$, de 2 équivalents de bicarbonate $= 2(AzH^3,HO,(CO^2)^2,HO)$ et de 1 équivalent de carbonate neutre $= AzH^3,HO,CO^2$.

(M. H. Rose.)

**BICARBONATE D'AMMONIAQUE.** $AzH^3,HO,(CO^2)^2,HO$.

Ce sel existe sous trois états d'hydratation :

1° Le sel ordinaire $AzH^3,HO,(CO^2)^2,HO$ ;

2° Le sel formé par la distillation de $(AzH^3)^4,(HO)^4,(CO^2)^5$, qui a pour composition, comme nous l'avons vu précédemment : $AzH^3,HO,(CO^2)^2,2HO$ ;

3° Enfin un troisième sel que l'on produit en dissolvant le sesquicarbonate d'ammoniaque dans l'eau bouillante, et en fermant rapidement le vase qui contient la dissolution, pour que l'acide carbonique ne puisse se dégager. Ce composé cristallise, par le refroidissement de la liqueur, en larges prismes transparents, dérivés d'un octaèdre à base rhombe, qui ont pour composition $(AzH^3)^2,(HO)^2,(CO^2)^4,3HO$.

Le bicarbonate d'ammoniaque ordinaire se prépare en faisant arriver de l'acide carbonique en excès dans de l'ammoniaque liquide ou dans une dissolution concentrée de sesquicarbonate d'ammoniaque du commerce. On l'obtient encore avec facilité en lavant le sesquicarbonate d'ammoniaque, préalablement pulvérisé, avec de l'alcool à 90 centièmes, qui dissout le carbonate neutre et laisse pour résidu le bicarbonate. L'eau froide donnerait un résultat semblable au précédent, mais elle dissoudrait une quantité considérable de bicarbonate.

Le bicarbonate d'ammoniaque est isomorphe avec le bicarbonate de potasse. Il répand à l'air une légère odeur ammoniacale, et se volatilise lentement sans perdre sa transparence. Il est soluble dans huit fois son poids d'eau froide : l'eau bouillante l'altère et en dégage de l'acide carbonique.

**Usages des carbonates d'ammoniaque.**

Les carbonates ammoniacaux sont employés comme réactifs dans les laboratoires ; en médecine on se sert du *sel volatil d'Angleterre* (sesquicarbonate) comme d'un excitant très énergique.

On emploie les carbonates d'ammoniaque dans la fabrication des autres sels ammoniacaux.

---

## COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

### PHOSPHATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. $(AzH^3)^2,(HO)^2,HO,PhO^5$.

| | | |
|---|---|---|
| $2AzH^3$ | 425,00 | 25,56 |
| $3HO$ | 337,50 | 20,30 |
| $PhO^5$ | 900,00 | 54,14 |
| | 1662,50 | 100,00 |

Le phosphate neutre d'ammoniaque est incolore, inodore. Il verdit le sirop de violettes. Il cristallise en prismes à quatre pans ; il se décompose sous l'influence de la chaleur, perd toute l'ammoniaque et les deux tiers de l'eau qu'il contient, et laisse un résidu d'acide métaphosphorique $PhO^5,HO$.

Il est soluble dans 4 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moins considérable d'eau bouillante ; à la température de l'ébullition, il se transforme peu à peu en phosphate acide d'ammoniaque. Il est insoluble dans l'alcool.

#### Préparation.

On prépare le phosphate neutre d'ammoniaque en versant dans une dissolution de phosphate acide de chaux un léger excès d'ammoniaque liquide ; il se précipite un phosphate de chaux insoluble, et le phosphate neutre d'ammoniaque reste dans la dissolution. Ce sel cristallise quand on fait évaporer la liqueur ; mais la dissolution devenant acide par l'évaporation, il faut au moment de la cristallisation verser de l'ammoniaque dans la liqueur, de manière à la rendre légèrement alcaline.

### BIPHOSPHATE D'AMMONIAQUE. $AzH^3,HO,(HO)^2,PhO^5$.

On prépare ce sel soit en faisant bouillir une dissolution étendue de phosphate neutre d'ammoniaque, et en la concentrant jusqu'à la faire cristalliser, soit directement en unissant l'acide phosphorique à l'ammoniaque et en laissant la liqueur fortement acide.

Le biphosphate d'ammoniaque se dépose en gros cristaux transparents, inaltérables à l'air, solubles dans 5 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante.

### SOUS-PHOSPHATE D'AMMONIAQUE. $(AzH^3)^3,3HO,PhO^5$.

Ce sel se forme quand on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution concentrée de phosphate neutre d'ammoniaque. Il se dépose une masse épaisse dans laquelle on distingue de petits cristaux qui ne peuvent être desséchés sans perdre de l'ammoniaque.

**Usages des phosphates d'ammoniaque.**

Ces sels servent à préparer l'acide métaphosphorique. Pour obtenir cet acide, il suffit de maintenir pendant quelque temps au rouge le phosphate neutre ou le biphosphate d'ammoniaque. Comme le résidu de cette calcination retient toujours de l'ammoniaque, on y ajoute un peu d'acide azotique, et on le calcine de nouveau.

Gay-Lussac a proposé d'imprégner les étoffes de dissolutions de phosphates ammoniacaux pour les rendre moins combustibles. Le sel ammoniacal se décompose par l'action de la chaleur ; l'acide métaphosphorique qui se produit recouvre le tissu d'un enduit vitreux et le préserve du contact de l'air. Le tissu se carbonise, mais sans donner de flamme, et ne peut par conséquent propager l'incendie. Le borate d'ammoniaque ou tous les sels facilement fusibles produiraient sans doute des effets analogues.

**PHOSPHATE AMMONIACO-SODIQUE.** $NaO,HO,AzH^3,HO,PhO^5,8HO$ (1).

| | | |
|---|---|---|
| $NaO$ | 387,17 | 22,45 |
| $AzH^3$ | 212,50 | 12,32 |
| $2HO$ | 225,00 | 13,04 |
| $PhO^5$ | 900,00 | 52,19 |
| | 1724,67 | 100,00 |

Ce sel est connu sous le nom de *sel de phosphore*, *sel fusible de l'urine*, *sel microcosmique*. Il existe en quantité assez considérable dans l'urine, d'où il se dépose par l'évaporation.

Lorsqu'on chauffe ce sel jusqu'au rouge, il laisse pour résidu du métaphosphate de soude. Cette décomposition fait employer le phosphate ammoniaco-sodique comme fondant dans les essais au chalumeau.

Ce sel, exposé à l'air, s'effleurit en perdant à la fois de l'eau et de l'ammoniaque.

On le prépare en faisant dissoudre dans 2 parties d'eau, 6 ou 7 parties de phosphate de soude cristallisé et 1 partie de sel ammoniac ; la dissolution étant faite à chaud, il se dépose par le refroidissement de gros cristaux transparents de phosphate ammoniaco-sodique ; les eaux mères contiennent du chlorure de sodium.

(1) On remarquera que ce sel double contient de l'eau sous trois formes différentes : le premier équivalent d'eau joue le rôle de base ; le second équivalent d'eau est celui qui se trouve dans tout sel ammoniacal formé par un oxacide, et les huit équivalents d'eau qui se trouvent placés après l'acide phosphorique représentent de l'eau de cristallisation.

On prépare encore ce sel double en unissant directement, par la voie humide, le phosphate de soude au phosphate d'ammoniaque.

### ARSÉNIATES D'AMMONIAQUE.

Ces sels ont la même forme cristalline et la même composition que les phosphates correspondants. Ils sont sans usages ; on peut les préparer en unissant directement l'acide arsénique à l'ammoniaque.

### BORATES D'AMMONIAQUE.

Le biborate d'ammoniaque a pour formule : $AzH^3,HO,(BO^3)^2,4HO$.

Ce sel n'existe pas dans la nature ; on l'obtient directement en dissolvant l'acide borique dans un grand excès d'ammoniaque faible, et en faisant évaporer la liqueur. Il cristallise en octaèdres rhomboïdaux qui renferment 4 équivalents d'eau de cristallisation, et s'effleurissent à l'air (M. Soubeiran). Exposé à une chaleur rouge, il perd toute son ammoniaque et laisse un résidu d'acide borique.

On connaît deux autres borates d'ammoniaque $AzH^3,HO,(BO^3)^4$ et $(AzH^3,HO)^3,(BO^3)^4$. On obtient le premier en dissolvant à chaud, dans de l'ammoniaque caustique, assez d'acide borique pour que la réaction alcaline disparaisse presque complétement ; il se dépose, par le refroidissement, des prismes hexagonaux de borate acide d'ammoniaque, qui contiennent 6 équivalents d'eau. (M. L. Gmelin.)

Le second borate se prépare en saturant l'acide borique cristallisé avec du gaz ammoniac sec.

Le borate acide d'ammoniaque existe en petite quantité dans l'acide borique naturel.

---

## COMBINAISONS DES ACIDES ANHYDRES AVEC L'AMMONIAQUE. — AMIDES.

Nous ferons connaître maintenant les principales propriétés des corps qui résultent de l'union des acides anhydres avec l'ammoniaque, et de ceux qui sont représentés dans leur composition par des sels ammoniacaux moins de l'eau. Ces composés sont compris sous la dénomination générique d'*amides*.

### SULFAMIDE. $AzH^2SO^2$.

L'acide chlorosulfurique $SO^2Cl$ ( voy. *Acide sulfureux*), convenablement refroidi, et mis en contact avec le gaz ammoniac sec, se transforme en une poudre blanche, amorphe, qui est un mélange de sel ammoniac et de sulfamide $AzH^2SO^2$. (M. Regnault.)

Cette réaction est représentée par l'équation suivante :

$$SO^2Cl + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + \underbrace{AzH^2SO^2}_{\text{Sulfamide.}}$$

Le sel ammoniac et la sulfamide étant à peu près également solubles dans l'eau et dans l'alcool, on ne peut séparer qu'incomplétement ces deux substances l'une de l'autre.

La sulfamide est très avide d'eau, et se liquéfie avec rapidité au contact de l'air humide. Sa dissolution aqueuse ne précipite ni les sels de baryte ni les sels de platine, et se conserve sans altération, en présence de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum. Toutefois, à la température de l'ébullition, et surtout sous l'influence des acides énergiques, la sulfamide se change lentement en sulfate d'ammoniaque ; en effet, la sulfamide peut être représentée par du sulfate neutre d'ammoniaque moins 2 équivalents d'eau :

$$AzH^2,SO^2 + 2HO = AzH^3,HO,SO^3.$$

Les alcalis transforment aussi la sulfamide en sulfate d'ammoniaque qu'ils décomposent ensuite en dégageant de l'ammoniaque.

### SULFATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE (PARASULFATE-AMMON ET SULFATE-AMMON). $AzH^3,SO^3$.

Lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac sec dans un flacon contenant de l'acide sulfurique anhydre maintenu à une basse température, on peut former deux composés isomériques qui ont été nommés *parasulfate-ammon* et *sulfate-ammon*. (M. H. Rose.)

Le *parasulfate-ammon* s'obtient en saturant incomplétement de gaz ammoniac l'acide sulfurique anhydre. Il se forme une masse gommeuse, dure, très acide, qu'on dissout lentement dans l'eau, ou plutôt qu'on laisse s'humecter dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, afin d'éviter une élévation de température qui produirait du sulfate d'ammoniaque ; la liqueur ainsi obtenue est traitée par du carbonate de baryte, qui sature et précipite l'excès d'acide ; on la soumet ensuite à l'évaporation : il se dépose alors des cristaux volumineux et transparents, dont la forme dérive d'un octaèdre droit à base carrée. La composition de ces cristaux correspond à la formule : $AzH^3,SO^3$.

Le parasulfate-ammon est insoluble dans l'alcool ; sa dissolution aqueuse a une saveur amère ; elle ne précipite pas les sels de baryte, et ne se transforme en sulfate d'ammoniaque que par une ébullition prolongée : l'acide tartrique n'y forme un précipité de tartrate d'ammoniaque qu'après un temps assez long.

Le *sulfate-ammon* se prépare en faisant arriver un grand excès d'ammoniaque sur de l'acide sulfurique anhydre. Il est isomère avec le parasulfate-ammon; sa composition est aussi représentée par la formule $AzH^3,SO^3$. Mais il diffère de ce composé par plusieurs caractères : il se présente en petites masses blanches, qui ne paraissent pas cristallines ; sa dissolution précipite presque immédiatement le chlorure de baryum ; l'acide tar-

trique le décompose rapidement en tartrate d'ammoniaque et en acide sulfurique.

Du reste, les alcalis fixes transforment le sulfate-ammon et le parasulfate-ammon en sulfate d'ammoniaque, qui se décompose ensuite sous l'influence d'un excès d'alcali.

### SULFATE D'AMMONIAQUE ACIDE ET ANHYDRE. $(AzH^3)^3,4SO^3$.

Cette combinaison, découverte par M. H. Rose, a été obtenue pure et cristallisée par M. Jacquelain, qui en a fait connaître la composition. On la prépare en faisant arriver des vapeurs d'acide sulfurique dans de l'ammoniaque maintenue toujours en excès et en chauffant jusqu'a fusion dans un courant d'ammoniaque le produit solide que donne cette réaction. En reprenant la masse par l'eau, on obtient par l'évaporation de beaux cristaux incolores de sulfate d'ammoniaque acide et anhydre.

Ce composé a pour formule : $(AzH^3)^3,4SO^3$. Il présente quelques unes des propriétés du sulfate neutre anhydre d'ammoniaque, mais il se transforme plus difficilement en sulfate d'ammoniaque ordinaire; sa réaction est acide. Le chlorure de baryum ne trouble pas à froid, même après un mois de contact, une dissolution de sulfate d'ammoniaque acide et anhydre. Toutefois l'intervention du chlore ou de l'acide chlorhydrique, ou bien une ébullition prolongée, le transforment en sulfate acide d'ammoniaque. Il produit avec l'eau de baryte ou avec une dissolution de chlorure de baryum ammoniacal, un composé cristallin qui a pour formule : $(AzH^3),(BaO)^2,3SO^3$. (M. Jacquelain.)

### SULFITES D'AMMONIAQUE ANHYDRES. $AzH^3,SO^2$ — $AzH^3,(SO^2)^2$.

On obtient le sulfite d'ammoniaque anhydre et neutre, $AzH^3,SO^2$, en mettant de l'acide sulfureux sec en présence d'un excès de gaz ammoniac également desséché. Ces deux gaz s'unissent dans le rapport de 1 volume d'acide sulfureux à 2 volumes d'ammoniaque. Il se forme une masse amorphe, jaune, déliquescente, qui se décompose peu à peu au contact de l'eau.

Les propriétés de ce sulfite d'ammoniaque anhydre ont été peu étudiées.

Lorsqu'on fait rendre dans un ballon bien sec du gaz ammoniac et de l'acide sulfureux en excès, les deux gaz se combinent à volumes égaux pour former un composé jaune, cristallin, qui est du bisulfite d'ammoniaque anhydre, $AzH^3,2SO^2$. Ce dernier corps se décompose au contact de l'eau en sulfate et en trithionate d'ammoniaque :

$$2(AzH^3,2SO^2) + 2HO = AzH^3,HO,SO^3 + AzH^3,HO,S^3O^5.$$

Cette transformation s'opère très rapidement en présence d'un acide ou d'une base énergique.

### CARBAMIDE. $AzH^2CO$.

Cette combinaison a été découverte par M. Regnault en faisant arriver du gaz ammoniac sec et en excès dans des flacons pleins de gaz chloroxycarbonique (voy. *Oxyde de carbone*). Le produit de cette réaction est un mélange de sel ammoniac et de *carbamide*, combinaison qui est représentée par du carbonate d'ammoniaque moins 2 équivalents d'eau :

$$COCl + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + AzH^2CO.$$

La séparation de ces deux corps présente des difficultés qui jusqu'à présent n'ont pas été surmontées ; mais la présence du sel ammoniac n'empêche pas d'étudier les principales propriétés de la carbamide.

La carbamide est soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, insoluble dans l'éther ; elle ne trouble pas les eaux de chaux et de baryte. Sa dissolution, versée dans une dissolution de chlorure de baryum, ne la précipite que lentement. Les acides étendus ne produisent pas d'effervescence quand on les met en contact avec la carbamide en dissolution dans l'eau, ce qui semble prouver que l'acide carbonique n'existe pas tout formé dans la liqueur. Les acides concentrés décomposent au contraire la carbamide avec effervescence, en déterminant l'action des éléments de l'eau qui changent la carbamide en carbonate d'ammoniaque.

La carbamide est isomérique avec l'urée, dont elle diffère par plusieurs propriétés essentielles : elle ne donne pas de précipité avec l'acide azotique, tandis que l'urée forme avec cet acide un précipité blanc cristallin d'azotate d'urée ; l'équivalent de la carbamide paraît être représenté par $AzH^2CO$, tandis que l'équivalent de l'urée correspond à la formule : $Az^2H^4C^2O^2$.

### PHOSPHAMIDE. $Az^2H^3PhO^2$. — BIPHOSPHAMIDE. $AzPhO^2$. — PHOSPHAM. $Az^2HPh$.

Il existe plusieurs composés ammoniacaux, qui peuvent être représentés dans leur composition par de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque moins les éléments d'un ou plusieurs équivalents d'eau, et qui régénèrent des sels ammoniacaux dans les circonstances qui déterminent leur hydratation.

Ainsi on a signalé l'existence de deux composés, nommés *phosphamide* et *biphosphamide*, qui seraient représentés dans leur composition par des phosphates d'ammoniaque moins de l'eau :

$$\underbrace{Az^2H^3PhO^2}_{\text{Phosphamide.}} + 6HO = \underbrace{(AzH^3)^2,2HO,HO,PhO^5}_{\text{Phosphate neutre d'ammoniaque.}}.$$

$$\underbrace{AzPhO^2}_{\text{Biphosphamide.}} + 6HO = \underbrace{AzH^3.HO,2HO,PhO^5}_{\text{Biphosphate d'ammoniaque.}}.$$

(M. Gerhardt.)

La phosphamide se dissout dans l'acide sulfurique étendu sans dégager de gaz ; cette dissolution laisse déposer des cristaux de bisulfate d'ammoniaque et de l'acide phosphorique libre reste dans la liqueur :

$$Az^2H^3PhO^2 + 4SO^3,10HO = 2(AzH^3,HO,2SO^3,HO) + PhO^5,3HO.$$

La phosphamide, la biphosphamide, ainsi que le *phospham*, forment une même classe de composés ; ils prennent naissance par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de phosphore en présence de l'eau, et se transforment en phosphates d'ammoniaque sous l'influence des acides ou des alcalis concentrés.

---

## ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES SELS.

Un grand nombre de sels peuvent se combiner avec l'ammoniaque. Nous donnerons à ces composés le nom de *sels ammoniés*, pour les distinguer des sels ammoniacaux, dans lesquels l'ammoniaque est unie aux acides à la manière des autres bases.

Lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac sur des sels métalliques anhydres, on observe souvent que ce gaz est absorbé en proportion considérable.

Les sels ammoniés sont en général décomposés par l'eau ; l'ammoniaque se sépare, agit alors sur le sel comme les bases solubles et en précipite l'oxyde métallique.

Quand un sel ammonié est soumis à l'action de la chaleur, le métal qu'il contient est ordinairement réduit ou ramené à un degré inférieur de chloruration ou d'oxydation. C'est ainsi que le chlorure de nickel ammonié $NiCl,3AzH^3$ est décomposé par la chaleur et donne de l'ammoniaque, du sel ammoniac et un résidu de nickel métallique :

$$NiCl,3AzH^3 = Ni + AzH^3,HCl + AzH^3 + Az + H^2.$$

Le chlorure de cuivre ammonié $CuCl,3AzH^3$ produit, quand on le chauffe, du protochlorure de cuivre :

$$2(CuCl,3AzH^3) = Cu^2Cl + AzH^3,HCl + 4AzH^3.$$

Le sulfate de cuivre ammonié donne, par la calcination, de l'ammoniaque, de l'eau, du sulfite d'ammoniaque, et un mélange de protoxyde de cuivre et de cuivre métallique.

Nous n'examinerons pas ici les propriétés des sels ammoniés. Cette étude sera faite en traitant des sels métalliques qui les produisent. Nous dirons seulement que, dans certains cas, l'ammoniaque, en se combinant avec les sels métalliques, semble jouer en quelque sorte un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation ; mais, dans d'autres cas, elle paraît s'unir à la base du sel, et constituer alors une sorte de

base double contenant à la fois les éléments de la base métallique et ceux de l'ammoniaque ; les sels de cobalt, de mercure et de platine offriront des exemples intéressants de combinaisons de cette espèce.

---

## COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC DIFFÉRENTS COMPOSÉS BINAIRES.

On a vu que l'ammoniaque peut se combiner avec les sels métalliques pour former des corps que nous avons appelés *sels ammoniés;* il nous reste à parler des corps qui sont formés par la combinaison de l'ammoniaque avec quelques composés métalloïdiques binaires.

### PROTOCHLORURE DE SOUFRE AMMONIACAL. $(AzH^3)^2,S^2Cl$.

Ce corps s'obtient en saturant le protochlorure de soufre $S^2Cl$ de gaz ammoniac bien sec; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur.

Le protochlorure de soufre ammoniacal est un corps solide, d'une couleur jaune; il est décomposé par l'eau ; on obtient ainsi du soufre, du sel ammoniac et de l'hyposulfite d'ammoniaque.

Il se dissout dans l'alcool anhydre sans se décomposer.

Lorsqu'on verse du protochlorure de soufre dans une dissolution d'ammoniaque étendue et froide, on obtient un composé rougeâtre qui est peu stable, et se décompose rapidement en ammoniaque, en chlorhydrate et en hyposulfite d'ammoniaque. (M. Soubeiran.)

### PERCHLORURE DE SOUFRE AMMONIACAL. $AzH^3,SCl$.

Ce corps a été découvert par M. H. Rose. On l'obtient en faisant arriver du gaz ammoniac sec dans du perchlorure de soufre préalablement refroidi ; il est d'un jaune rougeâtre ; il rougit le tournesol ; l'eau le dissout et le décompose ensuite rapidement ; il est soluble sans décomposition dans l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on soumet le perchlorure de soufre ammoniacal à l'action de la chaleur, il se forme 3 équivalents de chlorhydrate d'ammoniaque, et un nouveau composé qui peut être représenté par $AzS^3$, SCl. (M. Soubeiran.)

Quand on fait agir sur le perchlorure de soufre ammoniacal un grand excès de gaz ammoniac sec, on obtient un composé $(AzH^3)^2,SCl$ qui produit sous l'influence de la chaleur, ou par l'action de l'eau, du sulfure d'azote $AzS^3$.

### PERCHLORURE DE PHOSPHORE AMMONIACAL. $(AzH^3)^5,PhCl^5$.

M. Rose a découvert cette combinaison en soumettant le perchlorure de phosphore à l'action du gaz ammoniac sec. On obtient ainsi un corps blanc, pulvérulent, décomposable par l'eau. (Voy. *Azoture de phosphore.*)

**PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE AMMONIACAL.** $(AzH^3)^5,PhCl^3$.

Ce composé se prépare en faisant arriver du gaz ammoniac en excès dans du protochlorure de phosphore : comme dans l'action de ces deux corps l'un sur l'autre il se produit une élévation considérable de température, on doit refroidir continuellement le vase qui contient le protochlorure de phosphore.

Le composé ainsi obtenu est décomposé par l'eau bouillante en ammoniaque, en chlorhydrate, phosphate et phosphite d'ammoniaque. Lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère d'acide carbonique, il se décompose, dégage de l'hydrogène, des vapeurs de sel ammoniac et de phosphore, et laisse pour résidu un corps blanc, pulvérulent, fixe, qui est l'azoture de phosphore.

Les autres composés binaires métalloïdiques se combinent aussi avec le gaz ammoniac, et forment des corps dont nous nous contenterons de donner ici les formules :

| | |
|---|---|
| Bromure de phosphore ammoniacal . . . . . | $(AzH^3)^5,PhBr^3$; |
| Chlorure de bore ammoniacal . . . . . | $(AzH^3)^3,BCl^3$; |
| Chlorure de silicium ammoniacal. . . . . | $(AzH^3)^4,SiCl^3$; |
| Chlorure d'arsenic ammoniacal . . . . . | $(AzH^3)^2,AsCl^3$; |
| Fluorure de silicium ammoniacal . . . . . | $(AzH^3)^3,2SiFl^3$; |
| Fluorures de bore ammoniacaux . . . . . | $AzH^3,BFl^3$; $(AzH^3)^2,BFl^3$; $(AzH^3)^3,BFl^3$. |

# LITHIUM.

ÉQUIVALENT : Li = 80,33.

Vers l'année 1817, M. Arfwedson fit la découverte d'un nouvel oxyde alcalin, existant dans quelques minéraux très rares, provenant des mines de fer d'Utoë, tels que la *pétalite*, le *spodumen*, la *tourmaline apyre ;* il lui donna le nom de *lithine*. Davy soumit ensuite la lithine à l'action de la pile, et isola le lithium.

Les propriétés du lithium sont peu connues ; on sait seulement que ce métal présente beaucoup d'analogie avec le sodium.

### OXYDE DE LITHIUM (LITHINE). LiO,HO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Li. . . . . | 80,33 | . . . . . | 44,54 |
| O. . . . . | 100,00 | . . . . . | 55,46 |
| | 180,33 | | 100,00 |

La lithine n'est connue qu'à l'état d'hydrate ; elle est solide, blanche ; sa saveur est caustique ; sa réaction est très alcaline ; elle n'est pas très soluble dans l'eau, et n'attire pas l'humidité de l'air.

La lithine attaque facilement le platine ; lorsqu'on la chauffe sur une lame de ce métal, elle en détermine l'oxydation et lui communique une teinte brune très foncée.

On prépare la lithine caustique en décomposant le carbonate de lithine par la chaux.

### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE LITHINE.

*Potasse, soude, ammoniaque.* — Pas de précipité.

*Carbonate de soude.* — Au bout d'un certain temps, précipité de carbonate de lithine peu soluble.

*Acide phosphorique.* — Précipité blanc peu soluble.

*Acide tartrique.* — Pas de précipité.

*Acide hydrofluosilicique.* — Précipité blanc.

*Sulfate d'alumine.* — Pas de précipité.

*Chlorure de platine.* — Précipité peu abondant.

*Acide carbazotique.* — Précipité jaune.

*Acide perchlorique.* — Pas de précipité.

Les sels de lithine, chauffés au chalumeau, donnent à la flamme extérieure une belle teinte rouge caractéristique. Les sels de lithine colorent en rouge la flamme de l'alcool et sont en général plus fusibles que les sels de potasse et de soude correspondants

### PRÉPARATION DES SELS DE LITHINE.

On a signalé récemment la présence d'une proportion notable de lithine dans la roche des Vosges, que M. Voltz a désignée sous le nom de *minette*. (M. Delesse.)

Le minerai de lithine le plus abondant se rencontre à Rabenstein, en Bavière ; il est formé de :

| | |
|---|---|
| Acide phosphorique | 42,64 |
| Oxyde de fer | 49,16 |
| Oxyde de manganèse | 4,75 |
| Lithine | 3,45 |
| | 100,00 |

Pour extraire la lithine de ce minerai, on le réduit en une poudre très fine, et on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il soit dissous ; on ajoute à la dissolution une petite quantité d'acide azotique afin de suroxyder le fer, on étend la liqueur avec de l'eau, et l'on y ajoute un excès d'ammoniaque qui précipite l'acide phosphorique et le sesqui-oxyde de fer à l'état de phosphate insoluble. On fait ensuite passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution ammoniacale pour en séparer le manganèse ; on la filtre, on l'évapore à siccité, on calcine le résidu pour volatiliser les sels ammoniacaux, et l'on dissout dans l'alcool le chlorure de lithium ainsi formé. En traitant le chlorure de lithium par le carbonate de soude, on obtient le carbonate de lithine, et par suite la lithine.

### PRINCIPAUX SELS DE LITHINE.

Le sulfure de lithium est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il présente une certaine analogie avec le monosulfure de potassium ; quand il est très divisé, il devient pyrophorique. On l'obtient en réduisant le sulfate de lithine par le charbon.

Le chlorure de lithium est blanc, très déliquescent ; il cristallise en cubes contenant 4 équivalents d'eau.

L'azotate de lithine est cristallisable et déliquescent.

Le sulfate de lithine cristallise facilement en prismes aplatis, inaltérables à l'air. Il forme avec le sulfate de soude un sel double qui a pour formule : $(NaO,SO^3),(LiO,SO^3),6HO$.

Le carbonate de lithine est très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, indécomposable par la chaleur ; il existe dans un certain nombre d'eaux minérales, telles que celles de Carlsbad, Franzensbad, etc.

Le phosphate de lithine $(LiO)^2,HO,PhO^5$ est à peine soluble dans l'eau. Il forme avec le phosphate de soude un sel double qui est aussi très peu soluble.

# BARYUM.

ÉQUIVALENT : Ba = 858,00.

Le baryum fut découvert en 1807 par Davy en décomposant la baryte (protoxyde de baryum) par la pile.

Davy isola le baryum en se servant d'une petite capsule faite avec de la baryte hydratée et contenant un globule de mercure ; cette capsule fut mise sur une lame métallique communiquant avec le pôle positif d'une pile; le pôle négatif venait se rendre dans le mercure. Il se produisit ainsi un amalgame de baryum qui, pour être préservé de l'oxydation, fut recouvert immédiatement d'huile de naphte. Cet amalgame, soumis à la distillation dans une cornue de verre, laissa un résidu de baryum.

La décomposition de la baryte par la pile est beaucoup plus difficile que celle de la potasse ou de la soude.

On peut aussi préparer le baryum en décomposant la baryte anhydre par le potassium en vapeur. On obtient ainsi un mélange de sous-oxyde de potassium et de baryum qu'on sépare en l'alliant avec le mercure et distillant l'amalgame ainsi obtenu.

Quand on traite une dissolution très concentrée de chlorure de baryum par un amalgame de sodium, il se dégage un peu d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par le sodium, qui décompose aussi le chlorure de baryum ; le baryum mis en liberté s'unit au mercure dont on le sépare ensuite par distillation. Le baryum ainsi obtenu peut retenir du sodium. (M. Bœttger.)

Le baryum est d'un blanc d'argent; il fond au-dessous de la chaleur rouge, et ne se volatilise pas à la température qui est voisine du point de fusion du verre. La densité du baryum est supérieure à 1,5.

Lorsqu'on l'expose à l'air, il absorbe l'oxygène et se ternit : il décompose l'eau avec rapidité, dégage de l'hydrogène et produit de la baryte.

---

### PROTOXYDE DE BARYUM (BARYTE). BaO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ba | 858,00 | | 89,56 |
| O | 100,00 | | 10,44 |
| | 958,00 | | 100,00 |

La baryte a été découverte par Schéele en 1774.

La baryte anhydre se présente sous la forme d'une matière spongieuse d'un blanc grisâtre. Elle a une saveur âcre ; elle est vénéneuse, extrêmement caustique, et verdit le sirop de violettes. La baryte est infusible

au feu de forge, fusible au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, et indécomposable par la chaleur.

Quand on l'expose à l'air, elle attire à la fois l'humidité et l'acide carbonique, et se réduit en poussière.

La baryte anhydre jouit d'une grande affinité pour l'eau. Lorsqu'on jette, en effet, quelques gouttes d'eau sur un fragment de baryte, la chaleur produite par la combinaison chimique volatilise une partie de l'eau et peut même quelquefois rendre la baryte incandescente. La baryte est soluble dans l'eau; à la température ordinaire, ce liquide dissout la 20e partie de son poids de baryte, et la 10e partie à la température de 100°.

Lorsqu'on fait dissoudre de la baryte dans de l'eau bouillante et qu'on laisse refroidir la dissolution, on obtient un hydrate de baryte cristallisé en prismes hexagonaux terminés par des pyramides à quatre faces. Cet hydrate a pour formule : $BaO,10HO$. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, se décompose en perdant 9 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel hydrate $BaO,HO$, inaltérable aux températures les plus élevées.

On a obtenu récemment un hydrate de baryte cristallisé ayant pour formule : $BaO,8HO$. (M. Filhol.)

Le chlore décompose la baryte de la même manière que la potasse et la soude, met l'oxygène en liberté et produit du chlorure de baryum.

Le soufre réagit sur la baryte sous l'influence de la chaleur, et forme, suivant la température, du sulfate ou de l'hyposulfite de baryte et du trisulfure de baryum de couleur verte.

La baryte, chauffée au rouge dans la vapeur de phosphore, produit un mélange de phosphate de baryte et de phosphure de baryum.

L'acide sulfurique monohydraté, versé sur la baryte caustique, se combine avec cette base et la porte à l'incandescence. La strontiane, qui, par ses propriétés physiques, pourrait être confondue avec la baryte, ne produit pas de dégagement de lumière au contact de l'acide sulfurique.

La baryte agit sur les matières organiques comme la potasse et la soude, et les désorganise rapidement.

### Préparation.

On prépare en général la baryte au moyen du sulfate de baryte (spath pesant), qui est un sel très abondant dans la nature.

On mélange intimement 8 parties de sulfate de baryte réduit en poudre très fine, avec 1 partie de charbon également pulvérisé et 2 parties de résine ; on introduit le mélange dans un creuset de Hesse et on le calcine au rouge blanc pendant une heure environ.

Il se dégage de l'oxyde de carbone, et il reste dans le creuset un mélange de charbon et de sulfure de baryum. Ce résidu est traité par l'eau bouillante, qui dissout le sulfure ; la dissolution filtrée est soumise ensuite à l'action d'un léger excès d'acide azotique étendu, qui trans-

forme le sulfure de baryum en azotate de baryte et en acide sulfhydrique qui se dégage.

La dissolution évaporée laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'azotate de baryte qu'on purifie par deux cristallisations successives ; lorsque la dissolution contient de l'azotate de sesqui-oxyde de fer, on la traite par l'eau de baryte qui précipite le fer à l'état de peroxyde hydraté.

L'azotate de baryte ainsi préparé, étant un sel anhydre et décomposable par la chaleur, il ne reste plus qu'à le calciner pour en retirer de la baryte ; cette calcination doit être faite dans une cornue de porcelaine et non dans une cornue de terre dont la pâte contient toujours assez d'oxydes métalliques pour donner à la baryte une teinte brune très foncée.

L'azotate de baryte commence par entrer en fusion et se boursoufle beaucoup au moment où il se décompose ; il faut toujours employer une très grande cornue de porcelaine et élever la température jusqu'au rouge ; sinon, l'azotate en fusion viendrait bientôt s'engager dans le col de la cornue qui est froid et en déterminerait la rupture. La calcination de l'azotate de baryte doit être poussée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ni vapeurs rutilantes ni oxygène.

Il est impossible d'éviter, dans cette préparation, que la baryte n'attaque la porcelaine ; aussi la baryte contient-elle toujours de petites quantités de silice et d'alumine.

Quand on se propose de préparer de la baryte hydratée, au lieu d'employer une cornue de porcelaine dont le prix est assez élevé, on peut décomposer l'azotate de baryte dans un creuset de terre ordinaire brasqué avec du sulfate de baryte ; après l'opération la masse est reprise par l'eau bouillante, qui ne dissout que la baryte.

On peut encore obtenir de la baryte en chauffant pendant une heure, au feu de forge, un mélange de 100 parties de carbonate de baryte et de 7 à 8 parties de charbon ; l'acide carbonique du carbonate de baryte est décomposé par le charbon et se transforme en oxyde de carbone qui se dégage, et il reste de la baryte mêlée avec du charbon ; on sépare la baryte au moyen de l'eau bouillante.

On prépare quelquefois l'hydrate de baryte en décomposant le sulfate de baryte par le charbon et dissolvant dans l'eau le sulfure de baryum ainsi produit ; on fait bouillir le sulfure de baryum avec un excès d'oxyde de cuivre : il se forme du sulfure de cuivre et de la baryte qui reste en dissolution.

---

### BI-OXYDE DE BARYUM. $BaO^2$.

| | | |
|---|---|---|
| Ba | 858,00 | 81,09 |
| $O^2$ | 200,00 | 18,91 |
| | 1058,00 | 100,00 |

Le bi-oxyde de baryum est d'un blanc grisâtre, il n'a pas de saveur sensible; lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se délite, mais sans produire de chaleur, et forme un hydrate qui a pour formule : $BaO^2,6HO$. (MM. Liebig et Wœhler.)

Chauffé à la température d'un rouge vif, le bi-oxyde de baryum perd son oxygène et se transforme en baryte, qui peut de nouveau absorber l'oxygène au rouge sombre. Nous avons vu que cette propriété peut être appliquée à la préparation de l'oxygène.

On doit considérer le bi-oxyde de baryum comme un oxydant énergique ; si on le chauffe dans du gaz hydrogène, il absorbe ce gaz, devient incandescent et se change en baryte hydratée.

Le charbon, sous l'influence de la chaleur, le transforme en un mélange de baryte et de carbonate de baryte. Introduit dans certaines dissolutions métalliques, telles que celles de manganèse, de zinc, de cuivre, de nickel, il élimine l'oxyde métallique et le fait passer au maximum d'oxydation.

Le bi-oxyde de baryum, que l'on nomme quelquefois *baryte oxygénée*, produit en présence des hydracides ou des oxacides des phénomènes que nous avons décrits en traitant de l'eau oxygénée : tantôt les acides dégagent la moitié de l'oxygène du bi-oxyde de baryum et forment des sels de baryte, tantôt l'oxygène éliminé s'unit à l'eau pour donner naissance à du bi-oxyde d'hydrogène.

#### Préparation.

On peut obtenir le bi-oxyde de baryum hydraté, en versant de l'eau oxygénée dans de l'eau de baryte; il se précipite alors sous la forme de cristaux blancs et soyeux. Cet hydrate est beaucoup moins stable que le bi-oxyde de baryum anhydre et passe à l'état de baryte en perdant la moitié de son oxygène, par la seule action de l'eau bouillante. (M. Thenard.)

On prépare ordinairement le bi-oxyde de baryum en introduisant de la baryte dans un tube de porcelaine, que l'on chauffe au rouge naissant et dans lequel on fait passer un courant d'oxygène pur et sec; l'oxygène est absorbé complétement, et si le gaz arrive avec rapidité sur la baryte, il la rend incandescente : l'opération est terminée lorsque l'oxygène commence à se dégager à l'extrémité du tube. Cette suroxydation de la baryte

peut encore être opérée dans un ballon recouvert d'un lut argileux et placé dans un bain de sable dont on élève la température jusqu'au rouge sombre.

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BARYTE.

Les sels de baryte sont incolores. Ils sont vénéneux.

Ils présentent avec les différents réactifs les caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité blanc abondant d'hydrate de baryte, qui disparaît complétement dans un grand excès d'eau.

*Ammoniaque.* — Pas de précipité, si l'ammoniaque ne contient pas de carbonate d'ammoniaque.

*Carbonates alcalins.* — Précipité blanc de carbonate de baryte.

*Acide sulfurique ou sulfates solubles.* — Précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique : cette précipitation est caractéristique pour les sels de baryte; le précipité ne se colore pas par l'acide sulfhydrique.

*Chromate de potasse.* — Précipité jaune, soluble dans un excès d'acide.

*Acide hydrofluosilicique.* — Précipité blanc cristallin.

*Phosphate de soude.* — Précipité blanc de phosphate de baryte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

*Arséniate de soude.* — Précipité blanc d'arséniate de baryte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

*Acide perchlorique.* — Pas de précipité.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Pas de précipité.

*Cyanoferrure de potassium.* — Pas de précipité, si les dissolutions sont étendues; mais il se forme un précipité blanc qui cristallise au bout de quelque temps, dans les liqueurs concentrées.

Le sulfate de baryte étant complétement insoluble dans l'eau et dans les acides, la baryte se dose toujours dans les analyses à l'état de sulfate de baryte.

---

## CHLORURE DE BARYUM. BaCl.

| | | |
|---|---|---|
| Ba | 858,00 | 65,94 |
| Cl | 443,20 | 34,06 |
| | 1301,20 | 100,00 |

Le chlorure de baryum a une saveur âcre et désagréable ; il est vénéneux comme tous les sels de baryte.

100 parties d'eau en dissolvent, à 15°, 43,5 parties, et à 105°, 77 parties L'alcool anhydre n'en dissout que 1/400 de son poids. Le chlorure

de baryum est complétement insoluble dans l'acide chlorhydrique un peu concentré.

Le chlorure de baryum cristallise en tables carrées ; cette forme permet de le distinguer facilement du chlorure de strontium, qui cristallise en longues aiguilles.

Les cristaux de chlorure de baryum contiennent 2 équivalents d'eau. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, ils décrépitent, perdent leur eau et entrent ensuite en fusion sans se décomposer.

Le chlorure de baryum est employé dans les laboratoires de chimie comme réactif pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique ou des sulfates.

**Préparation.**

On peut préparer le chlorure de baryum en dissolvant le carbonate de baryte ou le sulfure de baryum dans l'acide chlorhydrique.

Ce chlorure s'obtient encore en chauffant pendant une heure environ, à une température d'un rouge vif, un mélange à équivalents égaux de sulfate de baryte et de chlorure de calcium ; il se fait une double décomposition, et le chlorure de calcium se change en chlorure de baryum :

$$BaO,SO^3 + CaCl = CaO,SO^3 + BaCl.$$

Sous l'influence de la chaleur, il se produit donc une réaction inverse de celle qui s'opère par voie humide ; lorsqu'on verse en effet une dissolution de sulfate de chaux dans une dissolution de chlorure de baryum, il se forme du chlorure de calcium et du sulfate de baryte :

$$CaO,SO^3 + BaCl = BaO,SO^3 + CaCl.$$

Pour séparer le chlorure de baryum qui a pris naissance dans la réaction précédente, il faut pulvériser la masse provenant de la calcination, et la reprendre par l'eau bouillante, en opérant avec rapidité ; sinon le sulfate de chaux en présence du chlorure de baryum et de l'eau, régénérerait bientôt du sulfate de baryte et du chlorure de calcium.

Pour obtenir plus facilement le chlorure de baryum, on peut ajouter de la limaille de fer et du charbon au mélange de sulfate de baryte et de chlorure de calcium ; on obtient, par la fusion, du sulfure de fer et un composé insoluble formé de sulfure de calcium et de chaux (oxysulfure de calcium) ; on sépare ensuite le chlorure de baryum en reprenant la masse par l'eau bouillante.

## BROMURE DE BARYUM. BaBr.

Ce sel est très soluble dans l'eau et cristallise difficilement ; ses cristaux contiennent 2 équivalents d'eau. Il se dissout dans l'alcool concentré, ce qui permet de le séparer du chlorure de baryum, qui est très peu soluble dans ce liquide (M. Hünefeld).

### IODURE DE BARYUM. BaI.

L'iodure de baryum est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il cristallise en fines aiguilles qui se décomposent par l'action de l'air en formant du carbonate de baryte et en prenant une coloration brune due à une certaine quantité d'iode mise en liberté.

On obtient aisément l'iodure de baryum en traitant du sulfure de baryum pulvérisé par une dissolution alcoolique d'iode; la liqueur filtrée et évaporée dans le vide donne des cristaux d'iodure de baryum.

### FLUORURE DE BARYUM. BaFl.

Ce composé est blanc, presque insoluble dans l'eau, soluble dans les acides azotique, chlorhydrique et fluorhydrique. Il se présente sous la forme d'un précipité floconneux, quand on traite l'eau de baryte ou le carbonate de baryte par l'acide fluorhydrique ou un sel soluble de baryte par un fluorure alcalin.

Il se combine avec le chlorure de baryum; aussi est-il difficile de l'obtenir par précipitation.

---

### SULFURE DE BARYUM. BaS.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ba | 858,00 | | 81,09 |
| S | 200,00 | | 18,91 |
| | 1058,00 | | 100,00 |

Le monosulfure de baryum est soluble dans l'eau, et cristallise en lames blanches et soyeuses ; il a une saveur hépatique ; sa réaction est alcaline; il s'oxyde assez difficilement à l'air ; il cristallise avec 6 équivalents d'eau.

Le sulfure de baryum ne peut être dissous dans l'eau sans qu'une partie de ce composé se transforme en sulfhydrate de sulfure de baryum, en baryte et en oxysulfure de baryum. Une dissolution saturée de sulfure de baryum laisse souvent cristalliser de belles tables hexagonales, qui ont pour composition : $(BaS)^3,BaO,28HO$. (M. H. Rose.)

#### Préparation.

On prépare le sulfure de baryum en calcinant au rouge blanc dans un creuset de petits cylindres faits avec un mélange de 5 parties de sulfate de baryte, 1 partie de charbon et une certaine quantité de colle de farine.

Le sulfure de baryum ainsi préparé, et exposé pendant quelque temps à l'insolation, jouit de la propriété d'être phosphorescent dans l'obscurité ; on lui donne le nom de *phosphore de Bologne*.

Lorsque la décomposition du sulfate de baryte par le charbon s'est faite

à une température qui n'a pas atteint le rouge vif, le produit de la calcination repris par l'eau donne une liqueur qui contient beaucoup d'hydrate de baryte et de polysulfure de baryum.

On obtient aussi du sulfure de baryum en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur de la baryte ou même sur du sulfate de baryte qu'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine. On peut encore faire agir à une température élevée le sulfure de carbone sur la baryte ou sur le carbonate de baryte.

Il existe plusieurs combinaisons de baryum et de soufre plus sulfurées que le monosulfure, mais elles n'ont pas été examinées jusqu'à présent d'une manière complète ; on a signalé l'existence d'un pentasulfure de baryum $BaS^5$.

On connaît, en outre, plusieurs oxysulfures de baryum.

### PHOSPHURE DE BARYUM.

On prépare le phosphure de baryum en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la baryte chauffée au rouge. Il se produit un mélange de phosphate de baryte et de phosphure de baryum que l'on nomme souvent *phosphure de baryte*.

Le phosphure de baryum est d'un brun rougeâtre, à reflets métalliques. Il est décomposé par l'eau et donne de l'hypophosphite de baryte, et un mélange d'hydrogène et de phosphures d'hydrogène gazeux et liquide.

---

### AZOTATE DE BARYTE. $BaO,AzO^5$.

| | | |
|---|---|---|
| BaO. . . . . | 958,00 . . . . . | 58,66 |
| $AzO^5$. . . . . | 675,00 . . . . . | 41,34 |
| | 1633,60 | 100,00 |

L'azotate de baryte cristallise en octaèdres réguliers, inaltérables à l'air et toujours anhydres ; il est peu soluble dans l'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 5 parties à 0° et 35,18 à 101°,65. L'azotate de baryte est complétement insoluble dans l'acide azotique concentré. Il est également insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il décrépite et se transforme en azotite de baryte, qu'une température plus élevée décompose d'abord en bi-oxyde de baryum et en dernier lieu en baryte : il se dégage pendant la calcination de l'oxygène et des vapeurs nitreuses.

#### Préparation.

On prépare l'azotate de baryte en traitant le sulfure de baryum par l'acide azotique étendu ; si la liqueur contient de l'oxyde de fer, on pré-

cipite cet oxyde au moyen de l'eau de baryte. En soumettant l'azotate de baryte à deux cristallisations successives, on l'obtient ordinairement très pur.

On peut aussi préparer l'azotate de baryte en mêlant le sulfure de baryum avec une dissolution concentrée d'azotate de soude, et portant le mélange à l'ébullition; il se sépare par le refroidissement des cristaux d'azotate de baryte, et il reste dans l'eau mère du sulfure de sodium.

### Usages.

L'azotate de baryte sert à préparer la baryte. On l'emploie dans les laboratoires de chimie pour précipiter l'acide sulfurique libre ou les sulfates.

---

## SULFATE DE BARYTE. $BaO,SO^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| BaO. . . . . | 958,00 | . . . . . | 65,63 |
| $SO^3$. . . . . | 500,00 | . . . . . | 34,37 |
| | 1458,00 | | 100,00 |

Le sulfate de baryte est un des corps les moins solubles dans l'eau que l'on connaisse; l'acide sulfurique forme un précipité dans une liqueur qui ne contient que $\frac{1}{200000}$ d'un sel de baryte en dissolution. Il est complétement insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique; l'acide sulfurique concentré et bouillant le dissout sensiblement; lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dissolution, le sulfate de baryte est complétement précipité.

L'acide sulfurique bouillant qui tient du sulfate de baryte en dissolution laisse déposer par le refroidissement un sel cristallisé en aiguilles brillantes, qui a été considéré comme un bisulfate de baryte $BaO, (SO^3)^2, HO$ (Berzelius). Ce sel est décomposé par l'eau en sulfate neutre et en acide sulfurique.

Le sulfate de baryte récemment précipité et chauffé dans un tube fermé, à la température de 250°, avec une dissolution de bicarbonate de soude ou avec de l'acide chlorhydrique concentré, se dissout en quantité notable et cristallise comme le sulfate naturel. (M. de Sénarmont.)

Le sulfate de baryte entre en fusion à une température élevée. Il est complétement indécomposable par la chaleur.

Le sulfate de baryte peut se combiner par voie sèche avec le sulfate de soude. (M. Berthier.)

En chauffant au rouge un mélange intime de limaille de fer et de sulfate de baryte, on obtient de l'oxyde de fer et du sulfure de baryum qu'on peut séparer au moyen de l'eau. (M. d'Heureuse.)

### État naturel.

Le sulfate de baryte est désigné en minéralogie sous les noms de *baryte sulfatée*, de *spath pesant*, de *barytine*. Il est très abondant dans la nature;

on le trouve dans les amas et dans les filons métallifères, particulièrement dans ceux d'argent, d'antimoine, de cuivre, de mercure; il sert de gangue aux minerais : il est rare de trouver des filons riches en sulfate de baryte sans minerais métalliques.

Le sulfate de baryte se rencontre tantôt en cristaux nets et transparents, tantôt en rayons, en stalactites, en masses fibreuses, lamellaires, grenues ou compactes. Ses cristaux possèdent trois clivages faciles, et dérivent d'un prisme droit rhomboïdal de 101° 4'.

La densité du sulfate de baryte naturel est considérable; elle est représentée par 4,7. Cette propriété, jointe au triple clivage du sulfate de baryte, rend ce minéral facile à reconnaître; elle lui a fait donner le nom de *spath pesant*.

### Préparation.

On obtient artificiellement le sulfate de baryte en précipitant un sel de baryte soluble par l'acide sulfurique ou un sulfate. Le sulfate de baryte ainsi préparé peut se combiner avec une petite quantité des sels qui ont servi à le préparer.

### Usages.

Le sulfate de baryte est employé comme fondant dans quelques fonderies de cuivre; il entre dans la composition de certains verres; on le mêle quelquefois au blanc de céruse; il sert dans les laboratoires à préparer les autres sels de baryte; en le calcinant avec du charbon, on le transforme, en effet, en sulfure de baryum qui est attaquable par tous les acides.

## PHOSPHATES DE BARYTE.

Le phosphate neutre de baryte $(BaO)^2,HO,PhO^5$ est un précipité blanc, cristallin, soluble dans 20 500 parties d'eau et très soluble dans les acides chlorhydrique et azotique étendus. On prépare ce phosphate en précipitant un sel de baryte soluble par le phosphate neutre de soude.

Quand on fait digérer une dissolution concentrée d'acide phosphorique avec du phosphate neutre de baryte, on obtient, par l'évaporation, un sel cristallin décomposable par l'eau et représenté par la formule : $BaO,(HO)^2,PhO^5$.

Si l'on ajoute de l'alcool à la dissolution acide de ce sel, on obtient un précipité blanc, volumineux, de phosphate sesquibasique : $(BaO)^3,(PhO^5)^2$.

Le phosphate de baryte tribasique $(BaO)^3,PhO^5$ est un précipité insoluble qu'on obtient en versant une dissolution de phosphate neutre de soude dans du chlorure de baryum.

On se fonde souvent, dans les analyses, sur la solubilité du phosphate neutre de baryte dans l'acide azotique, pour séparer ce sel d'avec le sulfate de baryte qui est complétement insoluble dans cet acide.

**CARBONATE DE BARYTE.** $BaO,CO^2$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| BaO. . . . . | 958,00 | . . . . . | 77,69 |
| $CO^2$. . . . . | 275,00 | . . . . . | 22,31 |
| | 1233,00 | | 100,00 |

Ce sel existe dans la nature ; il accompagne presque toujours les minerais de plomb ; on lui donne le nom de *withérite*. On en trouve de grandes quantités en Angleterre où il est employé au lieu d'arsenic, comme *mort-aux-rats*.

Le carbonate de baryte est incolore ; il cristallise en prismes rhomboïdaux de 118° 57′. Sa densité est 4,29. Il est presque insoluble dans l'eau qui n'en dissout que $\frac{1}{4000}$ ; il est un peu plus soluble dans une eau chargée d'acide carbonique. On peut préparer le carbonate de baryte par double décomposition en traitant un sel de baryte par un carbonate soluble.

On avait pendant longtemps considéré ce sel comme indécomposable par la chaleur ; mais lorsqu'on le chauffe à un feu de forge, il perd son acide carbonique et se transforme en baryte (M. Abich). Cette décomposition devient beaucoup plus facile lorsque le sel est mélangé avec du charbon.

Le carbonate de baryte est facilement décomposé par la vapeur d'eau, à la température rouge, quand il est mêlé avec son poids de carbonate de chaux ou de chaux hydratée. La présence du charbon ne paraît pas utile à la réaction ; le courant de vapeur d'eau doit être modéré. Le mélange de chaux et de baryte ainsi obtenu peut servir à préparer l'oxygène par une série d'oxydations et de désoxydations (voyez *Préparation de l'oxygène*) ; on peut aussi le traiter par l'eau et en retirer de la baryte hydratée. Ce mode de préparation de la baryte peut prendre de l'importance, à cause de l'application récente que l'on a faite de la baryte à l'extraction du sucre. (M. Jacquelain.)

Le carbonate de baryte peut se combiner par voie sèche avec le chlorure de sodium, le chlorure de baryum et le sulfate de soude. (M. Berthier.)

Il existe un bicarbonate de baryte, $BaO,2CO^2$, que l'on obtient en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans de l'eau qui tient en suspension du carbonate de baryte.

On admet l'existence d'un sesquicarbonate de baryte $(BaO)^2,3CO^2$, qui se forme en précipitant un sel de baryte soluble par un sesquicarbonate de potasse ou de soude.

# STRONTIUM.

ÉQUIVALENT : St = 548,00.

On a isolé le strontium comme le baryum, en décomposant la strontiane (protoxyde de strontium) par une pile énergique.

Le strontium a un éclat métallique assez faible ; sa densité est supérieure à 1,5 ; il absorbe facilement l'oxygène de l'air et se transforme en strontiane. Il décompose l'eau comme le baryum.

**PROTOXYDE DE STRONTIUM (STRONTIANE).** StO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| St | 548,00 | | 84,56 |
| O | 100,00 | | 15,44 |
| | 648,00 | | 100,00 |

Cet oxyde est solide, d'une couleur grisâtre, spongieux comme la baryte, attirant comme elle l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Il se dissout dans l'eau et produit un hydrate cristallisé qui retient 10 équivalents d'eau. 1 partie d'hydrate de strontiane cristallisé se dissout dans 52 parties d'eau à 15° et dans 2,4 parties d'eau bouillante. Lorsqu'on maintient cet hydrate à 100°, on lui fait perdre 9 équivalents d'eau et on le transforme en StO,HO, qui est indécomposable à la température la plus élevée.

La strontiane ne paraît pas être vénéneuse comme la baryte.

**Préparation.**

On prépare la strontiane anhydre en décomposant l'azotate de strontiane par la chaleur dans une cornue de porcelaine.

Quand on se propose d'obtenir de la strontiane hydratée, on chauffe au rouge blanc un mélange de carbonate de strontiane et de charbon ; l'acide carbonique se transforme en oxyde de carbone, et il reste un mélange de charbon et de strontiane, que l'on peut facilement séparer au moyen de l'eau.

**BI-OXYDE DE STRONTIUM.** $BaO^2$.

On obtient cet oxyde à l'état hydraté en soumettant une dissolution de strontiane à l'action de l'eau oxygénée ; il se précipite un corps blanc cristallin, qui est le bi-oxyde de strontium hydraté. (M. Thenard.)

La strontiane anhydre n'absorbe pas directement l'oxygène et se distingue en cela de la baryte.

### CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE STRONTIANE.

*Potasse.* — Précipité abondant de strontiane hydratée, qui se dissout dans un excès d'eau.

*Ammoniaque.* — Pas de précipité.

*Acide sulfurique et sulfates.* — Précipité blanc, à peine soluble dans l'eau et dans les acides. Ce précipité n'apparaît qu'au bout d'un certain temps, lorsque la liqueur contient des acides libres. Le sulfate de strontiane étant soluble dans 4000 parties d'eau environ, la dissolution de ce sel se trouble sensiblement lorsqu'on la traite par un sel soluble de baryte. Les sels de strontiane, dissous dans une grande quantité d'eau, cessent d'être précipités par l'acide sulfurique et les sulfates.

*Chlorate de potasse.* — Pas de précipité, à moins que la dissolution ne soit concentrée.

*Carbonates alcalins.* — Précipité de carbonate de strontiane.

*Acide hydrofluosilicique, acide perchlorique.* — Pas de précipité.

*Cyanoferrure de potassium.* — Pas de précipité, même dans les dissolutions concentrées.

*Sulfures solubles.* — Pas de précipité.

Les sels de strontiane colorent la flamme de l'alcool en rouge carmin.

Les sels de baryte et les sels de strontiane ayant un grand nombre de caractères communs, il importe de distinguer nettement l'une de l'autre ces deux classes de sels ; on emploie de préférence les réactifs suivants :

L'*acide hydrofluosilicique*, qui précipite les sels de baryte, et ne précipite pas les sels de strontiane ;

Le *chromate de potasse*, qui précipite immédiatement les sels de baryte, et qui ne précipite que lentement les sels de strontiane ;

L'*alcool*, dont la flamme est colorée en rouge par les sels de strontiane, et ne change pas sensiblement de teinte par la présence des sels de baryte.

Dans les analyses, on dose ordinairement la strontiane à l'état de sulfate ; pour rendre ce sel complétement insoluble dans les eaux de lavage, on ajoute à l'eau une certaine quantité d'alcool.

---

### CHLORURE DE STRONTIUM. StCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| St. . . . . | 548,00 | . . . . . | 55,28 |
| Cl . . . . . | 443,20 | . . . . . | 44,72 |
| | 991,20 | | 100,00 |

Le chlorure de strontium cristallise dans l'eau en longues aiguilles qui sont des prismes hexaèdres ; ces cristaux retiennent 6 équivalents d'eau.

Ils sont décomposés par la chaleur, et donnent du chlorure de strontium anhydre.

Le chlorure de strontium se dissout dans 1 fois 1/2 son poids d'eau à 15°, et dans les 4/5es de son poids d'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool. 1 partie de chlorure de strontium se dissout dans 24 parties d'alcool à la température de 15°, et dans 19 parties d'alcool bouillant. Cette dissolution brûle avec une belle flamme pourpre, et sert à distinguer le chlorure de strontium du chlorure de baryum qui ne modifie pas d'une manière sensible la couleur de la flamme de l'alcool.

Le chlorure de strontium est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le chlorure de strontium desséché absorbe 4 équivalents ou 46 pour 100 de gaz ammoniac.

**Préparation.**

On prépare le chlorure de strontium en soumettant la strontiane à l'action du chlore, ou bien en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le carbonate de strontiane ou le sulfure de strontium. On l'obtient encore en calcinant un mélange de chlorure de calcium et de sulfate de strontiane.

### BROMURE DE STRONTIUM. StBr.

Ce corps cristallise en aiguilles qui contiennent 6 équivalents d'eau ; il se dissout dans son poids d'eau froide ; il est peu soluble dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il abandonne toute l'eau qu'il contient et éprouve la fusion ignée.

Le bromure de strontium anhydre absorbe le gaz ammoniac.

---

L'*iodure de strontium*, StI, est très soluble dans l'eau et décomposable par la calcination au contact de l'air en strontiane et en iode qui se volatilise.

Le *fluorure de strontium*, StFl, est insoluble dans l'acide fluorhydrique, ce qui le distingue du fluorure de baryum.

### SULFURES DE STRONTIUM.

Les sulfures de strontium se préparent comme les sulfures de baryum.

Le monosulfure de strontium est décomposé par l'eau comme le sulfure de baryum, et donne de la strontiane, un polysulfure de strontium et du sulfhydrate de sulfure de strontium. (M. H. Rose.)

Lorsqu'on fait bouillir du monosulfure de strontium avec du soufre en excès, il se dépose, par le refroidissement des cristaux prismatiques jaunes de bisulfure de strontium, $StS^2$. L'eau mère paraît retenir en dissolution un sulfure plus sulfuré. (Gay-Lussac.)

Le sulfhydrate de sulfure de strontium obtenu en saturant l'hydrate de strontiane par l'acide sulfhydrique se décompose par l'ébullition en hydrogène sulfuré et en monosulfure de strontium.

---

### AZOTATE DE STRONTIANE. $StO,AzO^5$.

| | | |
|---|---|---|
| $StO$ | 648,00 | 48,97 |
| $AzO^5$ | 675,00 | 51,03 |
| | 1323,00 | 100,00 |

Ce sel cristallise en octaèdres réguliers ; il est soluble dans 5 fois son poids d'eau, à la température ordinaire, et dans son propre poids d'eau bouillante.

Il cristallise ordinairement avec 5 équivalents d'eau ; mais lorsque ses cristaux se sont déposés à une température élevée, ils sont anhydres.

L'azotate de strontiane est insoluble dans l'alcool. Cette propriété permet dans l'analyse de séparer l'azotate de strontiane de l'azotate de chaux, ce dernier sel étant soluble dans l'alcool.

On obtient l'azotate de strontiane en traitant par l'acide azotique le carbonate de strontiane ou le sulfure de strontium.

L'azotate de strontiane est décomposable par la chaleur ; il sert à préparer la strontiane anhydre.

L'azotate de strontiane, mélangé à différents corps combustibles, est employé par les artificiers pour faire des feux rouges. Voici la composition d'un de ces mélanges :

| | |
|---|---|
| Azotate de strontiane anhydre | 40 parties. |
| Fleurs de soufre | 13 |
| Chlorate de potasse | 5 |
| Sulfure d'antimoine | 4 |

---

### SULFATE DE STRONTIANE. $StO,SO^3$.

| | | |
|---|---|---|
| $StO$ | 648,00 | 56.44 |
| $SO^3$ | 500,00 | 43,56 |
| | 1148,00 | 100,00 |

Ce corps se nomme en minéralogie *strontiane sulfatée* ou *célestine*.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux de 104° 30′. Sa densité est 3,89. Il est blanc, insipide, soluble dans 3000 à 4000 parties d'eau ; cette dissolution précipite très sensiblement par les sels solubles de baryte, ce qui démontre que le sulfate de baryte est moins soluble dans l'eau que le sulfate de strontiane.

Le sulfate de strontiane existe sous la forme de beaux cristaux transparents dans les solfatares de la Sicile : il accompage le soufre natif.

On le trouve en masses arrondies sur plusieurs points de la France, et particulièrement dans les environs de Paris, à Montmartre, à Ménilmontant, etc. Il est ordinairement mêlé à du carbonate de chaux, dont on le débarrasse en le traitant par l'acide chlorhydrique.

Il sert à préparer tous les autres sels de strontiane. On le transforme d'abord en sulfure par une calcination avec le charbon, et l'on dissout ensuite le sulfure de strontium dans les acides.

---

### CARBONATE DE STRONTIANE. $StO,CO^2$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $StO$ | 648,00 | | 70,20 |
| $CO^2$ | 275,00 | | 29,80 |
| | 923,00 | | 100,00 |

Ce sel existe dans la nature, et porte le nom de *strontiane carbonatée* ou *strontianite* (du nom du cap Strontian, en Écosse, où on l'a d'abord trouvé). On le rencontre ainsi dans les eaux de quelques sources où il est dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

Le carbonate de strontiane cristallise en prismes droits de 117° 32′. Il est incolore, d'une densité de 3,65. Il se décompose comme le carbonate de baryte sous l'influence d'une température très élevée. Le carbonate de strontiane se décompose par la chaleur avec facilité, lorsqu'on le soumet à l'action du charbon ou de la vapeur d'eau.

Comme le carbonate de strontiane est insoluble dans l'eau, on peut l'obtenir par double décomposition, en traitant un sel de strontiane soluble par un carbonate soluble.

---

# CALCIUM.

ÉQUIVALENT : Ca = 250,00.

Le calcium a été isolé au moyen de la pile, par Davy. Une petite coupelle de chaux humide fut remplie de mercure ; le pôle positif de la pile fut mis en communication avec la lame métallique sur laquelle reposait la coupelle, et le pôle négatif avec le mercure ; il se produisit ainsi un amalgame de calcium. Cet amalgame, soumis à la distillation, donna du calcium pur.

Le potassium peut décomposer la chaux à une température élevée, et mettre le calcium en liberté.

Le calcium est blanc, d'un éclat métallique ; chauffé à l'air, il se transforme en *chaux*.

Le calcium se combine en deux proportions avec l'oxygène, pour former le protoxyde de calcium CaO (chaux) et le bi-oxyde $CaO^2$.

**PROTOXYDE DE CALCIUM (CHAUX). CaO.**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ca | 250,00 | | 71,42 |
| O | 100,00 | | 28,58 |
| | 350,00 | | 100,00 |

La chaux est connue de toute antiquité ; elle entrait dans les mortiers employés par les anciens.

Cette base est blanche ; sa densité est égale à 1,3 ; elle est infusible au feu de forge et commence à entrer en fusion à la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

La chaux a une saveur caustique, très alcaline ; elle verdit le sirop de violettes ; quand on la plonge dans l'eau et qu'on l'en retire lorsque l'air qu'elle contenait dans ses pores s'est dégagé, elle s'hydrate en donnant naissance à un dégagement de chaleur qui peut élever la température jusqu'à 300°, et produit un sifflement accompagné d'épaisses vapeurs d'eau. La chaleur que développe la chaux dans son contact avec l'eau est suffisante pour enflammer la poudre.

La chaux qui s'est *délitée*, c'est-à-dire qui s'est réduite en poudre en absorbant de l'eau, représente sensiblement un monohydrate CaO,HO ; on lui donne souvent le nom de *chaux éteinte* pour la distinguer de la *chaux vive*, qui est la chaux anhydre CaO. La chaux éteinte, en suspension dans l'eau, constitue le *lait de chaux*.

Lorsque la chaux est de bonne qualité, si on l'arrose d'une petite quantité d'eau, elle s'échauffe, foisonne beaucoup ; en ajoutant de l'eau, on peut en former une pâte liante ; on lui donne alors le nom de *chaux grasse*.

La chaux provenant de la calcination de l'azotate de chaux ne s'hydrate au contact de l'eau qu'au bout de plusieurs heures. (M. Jacquelain.)

La solubilité de la chaux dans l'eau a été déterminée par Dalton : 1 partie de chaux se dissout dans 778 parties d'eau à 15° et dans 1 270 parties d'eau à 100°. La chaux est donc plus soluble à la température ordinaire qu'à la température de 100°. Aussi l'eau de chaux se trouble lorsqu'on la fait bouillir, et laisse déposer de la chaux.

Le sucre se combine avec la chaux et la rend très soluble dans l'eau. Cette dissolution, que l'on nomme *sucrate de chaux*, se prend en masse par l'action de la chaleur, et redevient liquide par le refroidissement.

La chaux est presque complétement insoluble dans une liqueur qui contient de la potasse ou de la soude libre. Quand on fait bouillir une dissolution de potasse avec de la chaux hydratée en grand excès, la liqueur retient moins de $\frac{1}{50000}$ de chaux. Si l'on ajoute de la potasse ou de la soude dans de l'eau de chaux, on obtient un abondant précipité de chaux hydratée. Mais la chaux se dissout en quantité très notable dans l'ammoniaque. (Pelouze.)

Une dissolution de chaux que l'on fait évaporer dans le vide, laisse déposer des prismes hexaèdres, dont la composition est représentée par la formule CaO,HO. (Gay-Lussac.)

L'eau de chaux est fréquemment employée dans les laboratoires comme réactif : pour la préparer on introduit de la chaux dans un flacon qu'on remplit ensuite entièrement d'eau distillée. L'excès de chaux se dépose, et l'eau de chaux reste claire : cette première dissolution n'est jamais pure, elle contient ordinairement une certaine quantité de potasse. Pour préparer une eau de chaux très pure, il faut d'abord laver la chaux à trois ou quatre reprises avant de la laisser définitivement en contact avec l'eau.

La chaux à l'état anhydre ou à l'état hydraté absorbe l'acide carbonique de l'air, et produit du carbonate de chaux ; en se carbonatant, elle devient très dure, et se transforme en une substance qui présente la composition de la pierre à chaux, et qui en a souvent la dureté.

C'est cette propriété importante qui fait employer la chaux dans la confection des mortiers.

Quelques chimistes admettent que la chaux abandonnée à l'air se transforme en un hydrocarbonate $(CaO,CO^2),(CaO,HO)$, sur lequel l'acide carbonique n'a plus d'action.

L'action des différents métalloïdes sur la chaux est analogue à celle qu'ils exercent sur la potasse et la soude.

La chaux peut, dans certaines décompositions, agir par sa présence comme la mousse de platine. Ainsi le gaz ammoniac est facilement décomposé en ses deux éléments quand on le fait passer sur de la chaux portée au rouge sombre. On peut se servir de cette propriété

pour préparer de l'hydrogène pur, dans le cas où la présence de l'azote ne nuit pas, par exemple pour la réduction des oxydes métalliques. (M. Bouet-Bonfill.)

### État naturel.

La chaux absorbe promptement l'eau et l'acide carbonique de l'air ; aussi ne se trouve-t-elle jamais dans la nature à l'état de liberté ; mais on la rencontre combinée avec l'acide carbonique et constituant toutes les variétés de carbonate de chaux, qui portent les noms de *craie*, de *marbre*, de *spath d'Islande*, d'*aragonite*, etc.

La chaux unie à l'acide sulfurique constitue le *plâtre* ou *gypse*, corps abondamment répandu dans la nature. On la trouve, en outre, combinée en différentes proportions avec la silice, dans le règne minéral. Cette base entre aussi dans la composition des os des animaux à l'état de phosphate et de carbonate de chaux.

Les coquilles des mollusques sont presque entièrement formées de carbonate de chaux.

La plupart des végétaux contiennent de la chaux unie à des acides organiques.

### Extraction de la chaux.

Comme la chaux est indécomposable par la chaleur, on emploie pour sa préparation des sels de chaux dont les acides peuvent être chassés sous l'influence d'une température élevée. L'azotate de chaux pourrait servir à cette préparation ; mais ce sel n'étant pas abondant, c'est toujours le carbonate de chaux qu'on emploie pour fabriquer la chaux.

Les calcaires purs fournissent, par la calcination, de la *chaux grasse*.

Les calcaires impurs, et surtout les calcaires argileux, donnent des *chaux maigres*, qui foisonnent peu au contact de l'eau. Certaines chaux maigres durcissent par l'action de l'eau ; on leur donne le nom de *chaux hydrauliques*. (Voyez *Mortiers et chaux hydrauliques*.)

Lorsqu'on soumet à la calcination le carbonate de chaux pur, on reconnaît que sa décomposition est lente et exige une température élevée.

Différents gaz, tels que l'oxyde de carbone, l'hydrogène, mais surtout la vapeur d'eau, exercent de l'influence sur la décomposition du carbonate de chaux. Lorsqu'on remplit un tube de porcelaine de fragments de carbonate de chaux, et qu'on expose ce tube au rouge sombre, on ne remarque aucun dégagement d'acide carbonique ; mais si l'on fait passer dans le tube, à cette même température, un courant de gaz ou de vapeur d'eau, la décomposition du sel se détermine aussitôt. (Gay-Lussac.)

L'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition du carbonate de chaux est connue depuis longtemps des fabricants de chaux, qui savent que la pierre encore humide se décompose plus facilement que celle qui

a été desséchée à l'air : aussi jettent-ils souvent dans les fours à chaux une petite quantité d'eau, qui, en se volatilisant, active la décomposition de la pierre calcaire.

On emploie différents fours pour calciner le carbonate de chaux.

Les uns sont à cuisson discontinue. On fait, avec les plus gros morceaux de pierre calcaire, une voûte surbaissée qu'on recouvre de fragments de plus en plus petits ; on remplit ainsi tout l'intérieur du four (pl. XXIII, fig. 1). Le combustible est brûlé sous la voûte ; quand la calcination est terminée, on laisse refroidir et l'on retire la chaux.

D'autres fours sont à cuisson continue, ce qui entraîne moins de pertes de chaleur. Ce sont des fourneaux à cuve assez élevés, dans lesquels on charge à la partie supérieure la pierre calcaire mêlée au combustible, qui est généralement la houille. A mesure que les charges descendent, on retire les fragments de chaux par des ouvertures inférieures.

Dans quelques localités on construit, avec la pierre à chaux elle-même, un four qui présente de l'analogie avec celui que l'on emploie dans les forêts pour fabriquer le charbon. Ce four est entouré de gazon et de terre, et on laisse dans l'intérieur une cheminée centrale par laquelle se dégagent les gaz qui proviennent de la combustion et de la décomposition de la pierre calcaire. Ce mode de calcination présente tous les inconvénients des procédés intermittents.

On réalise une grande économie de main-d'œuvre et de combustible en se servant de fours dans lesquels la calcination est continue. Les fours continus sont appelés *fours coulants*. Ils sont de deux espèces. Tantôt on introduit dans le four un mélange de calcaire et de combustible ; tantôt le combustible est brûlé dans des foyers séparés, et l'on fait arriver la flamme dans le four qui sert alors de cheminée de tirage. La première espèce de four est la plus employée ; on y brûle généralement de la houille ou de l'anthracite. Leur forme peut être celle d'un tronc de cône renversé, ou quelquefois d'un ellipsoïde. La figure 2, planche XXIII, représente un four coulant de forme conique.

La pratique a démontré que la décomposition du carbonate de chaux est plus rapide lorsqu'on le réduit en petits morceaux, et que la qualité de la chaux est d'autant meilleure que la pierre employée est plus dense.

### Usages de la chaux.

Les usages de la chaux sont nombreux et importants.

La chaux sert de base à la préparation des mortiers ; on l'emploie dans le tannage pour gonfler les peaux, dans l'épuration du gaz de l'éclairage pour absorber les acides sulfhydrique et carbonique.

Elle sert aussi dans la préparation de la potasse et de la soude pour enlever par voie humide l'acide carbonique aux carbonates alcalins.

La chaux est employée dans la saponification des corps gras destinés à la fabrication des bougies stéariques, et, dans la fabrication du sucre, pour l'opération qui porte le nom de *défécation*.

Elle sert dans l'agriculture comme amendement. Lorsqu'une terre est trop argileuse, on la mélange souvent avec une certaine quantité de chaux qui, en absorbant l'eau et l'acide carbonique, se délite, rend la terre plus légère, plus poreuse et la végétation plus facile. Cette addition de chaux permet aussi de restituer à la terre l'élément calcaire que la végétation lui enlève chaque année.

### BI-OXYDE DE CALCIUM. $CaO^2$.

On obtient le bi-oxyde de calcium en versant de l'eau oxygénée dans de l'eau de chaux; il se forme un précipité blanc, cristallin, de bi-oxyde de calcium hydraté. Ce corps est peu stable et se décompose, même sous l'eau, en chaux et en oxygène. (M. THENARD.)

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CHAUX.

Les sels de chaux sont incolores, d'une saveur amère et salée ; ils se reconnaissent au moyen des réactifs suivants :

*Potasse et soude.* — Précipité blanc, gélatineux, de chaux.

*Ammoniaque.* — Pas de précipité.

*Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque.* — Précipité blanc de carbonate de chaux.

*Acide oxalique et oxalate d'ammoniaque.* — Précipité blanc d'oxalate de chaux, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, mais très soluble dans l'acide azotique : cette réaction est caractéristique pour les sels de chaux.

*Acide sulfurique et sulfates solubles.* — Précipité blanc de sulfate de chaux; le précipité n'apparaît pas lorsque la liqueur est étendue, et se forme immédiatement quand on y ajoute de l'alcool.

*Acide sulfhydrique, sulfures alcalins, cyanoferrure de potassium, acide hydrofluosilicique.* — Pas de précipité.

*Au chalumeau.* — Les sels de chaux, et principalement le carbonate, répandent une lumière éblouissante lorsqu'on les chauffe à l'extrémité du dard de la flamme.

Dans les analyses, la chaux est ordinairement précipitée de ses dissolutions à l'état d'oxalate ; ce sel est ensuite transformé en carbonate, en sulfate ou en chaux anhydre.

---

### CHLORURE DE CALCIUM. CaCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ca | 250,00 | | 36,06 |
| Cl | 443,20 | | 63,94 |
| | 693,20 | | 100,00 |

Le chlorure de calcium est incolore ; sa saveur est amère ; il cristallise en prismes à 6 pans terminés par des pyramides à 6 faces. Il retient alors 49 pour 100 d'eau ou 6 équivalents. Ces cristaux, desséchés dans le vide, perdent 4 équivalents d'eau.

Le chlorure de calcium a une grande affinité pour l'eau ; c'est un des corps les plus déliquescents que l'on connaisse. L'eau peut en prendre 15 fois son poids à la température de 15°. Une dissolution saturée de chlorure de calcium contient 325 parties de ce composé pour 100 parties d'eau et n'entre en ébullition qu'à la température de 179°. La grande affinité du chlorure de calcium pour l'eau le fait employer pour dessécher les gaz et pour enlever à certains liquides l'eau qu'ils peuvent retenir. Toutefois, le chlorure de calcium ne dessèche pas les gaz d'une manière complète.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur le chlorure de calcium hydraté, il entre en fusion dans son eau de cristallisation, se solidifie en perdant peu à peu toute son eau, et peut éprouver ensuite la fusion ignée.

Le chlorure de calcium fondu, puis exposé à la lumière pendant quelque temps, et porté ensuite dans l'obscurité, paraît lumineux : on lui donnait autrefois le nom de *phosphore de Homberg*.

Lorsque le chlorure de calcium est anhydre, et qu'on le met en contact avec l'eau, il s'hydrate en produisant de la chaleur. Mais le chlorure de calcium hydraté se dissout rapidement dans l'eau, en abaissant la température du liquide. Un mélange de neige et de chlorure de calcium hydraté réduit en poudre peut produire un froid capable de congeler le mercure.

Si l'on calcine à l'air le chlorure de calcium, il se transforme partiellement en chaux et en carbonate de chaux, et le résidu devient alcalin. Toutefois cette altération ne se produit qu'avec beaucoup de lenteur.

Chauffé avec les sulfates de baryte et de strontiane, le chlorure de calcium les transforme en sulfate de chaux et produit des chlorures de baryum et de strontium.

Le chlorure de calcium anhydre se dissout facilement dans l'alcool. 10 parties d'alcool peuvent dissoudre 6 parties de chlorure de calcium anhydre à la température de 80°. Si l'on fait évaporer cette dissolution, on obtient des lames rectangulaires qui contiennent 59 pour 100, ou 3 équivalents 1/2 d'alcool ; dans ce composé, l'alcool joue un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation. (M. Graham.)

Le chlorure de calcium se combine avec l'ammoniaque : 100 parties de chlorure de calcium anhydre peuvent absorber 119 parties d'ammoniaque ; il se forme ainsi un composé qui a pour formule : $CaCl,4AzH^3$. Aussi ne peut-on pas se servir du chlorure de calcium pour dessécher le gaz ammoniac.

### État naturel.

Le chlorure de calcium existe dans les eaux de la mer, dans les eaux de rivières, de fontaines, de puits ; on le trouve souvent aussi dans les matériaux salpêtrés.

### Préparation.

On peut obtenir le chlorure de calcium en faisant passer du chlore sur de la chaux portée au rouge, ou mieux en dissolvant de la chaux ou du carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique.

Mais le procédé de préparation le plus simple consiste à traiter par l'eau les résidus de la préparation de l'ammoniaque. La liqueur, qui est toujours alcaline, est saturée par l'acide chlorhydrique et ensuite évaporée à sec.

## OXYCHLORURE DE CALCIUM. $CaCl,3CaO$.

On obtient ce composé en ajoutant de la chaux dans une dissolution bouillante et concentrée de chlorure de calcium. L'ébullition doit être maintenue pendant quelque temps, et il se dépose, par le refroidissement de la liqueur, de longs cristaux prismatiques dont la composition correspond à la formule $CaCl,(CaO)^3,15HO$. Ce composé n'est stable que dans une eau chargée de chlorure de calcium. Il se décompose immédiatement en chlorure de calcium et en chaux sous l'influence de l'alcool ou de l'eau pure.

L'oxychlorure de calcium anhydre existe assez souvent dans les résidus de la préparation de l'ammoniaque. C'est ce composé qui rend alcalin le chlorure de calcium qui a été calciné au contact de l'air.

Le *bromure* et l'*iodure de calcium* présentent une certaine analogie avec le chlorure de calcium ; ils sont blancs, solubles dans l'alcool, déliquescents ; leurs dissolutions aqueuses dissolvent facilement le brôme et l'iode. Ils cristallisent en longues aiguilles prismatiques ; ils se décomposent en partie lorsqu'on les calcine au contact de l'air. Ces corps ont été jusqu'à présent peu étudiés.

---

**FLUORURE DE CALCIUM.** CaFl.

| | | |
|---|---|---|
| Ca | 250,00 | 51,50 |
| Fl | 235,43 | 49,50 |
| | 485,43 | 100,00 |

Ce composé se trouve dans la nature ; il porte, en minéralogie, le nom de *spath fluor*. Il entre pour quelques millièmes dans la composition des os et surtout de l'émail des dents.

Le fluorure de calcium est rarement incolore, et présente ordinairement des teintes jaunes, verdâtres ou violettes. Sa forme dominante est celle du cube. Sa densité est égale à 3,1.

Lorsqu'on soumet le fluorure de calcium à l'action de la chaleur, il devient phosphorescent. Certaines variétés de spath fluor, désignées sous le nom de *chlorophane*, émettent après la calcination une lumière verte.

Le fluorure de calcium entre en fusion à une température élevée, et cristallise par le refroidissement.

Le fluorure de calcium est décomposé facilement par voie sèche sous l'influence des hydrates alcalins et par l'action des carbonates de potasse et de soude. La vapeur d'eau le décompose, sous l'influence d'une température élevée, en produisant de la chaux et de l'acide fluorhydrique.

Comme le fluorure de calcium est à peu près insoluble dans l'eau, on peut l'obtenir par double décomposition en précipitant un fluorure soluble par un sel de chaux ; mais, dans ce cas, il n'est pas pur et retient toujours une certaine quantité de sel de chaux ou de fluorure alcalin.

L'eau peut dissoudre environ $\frac{1}{26000}$ de son poids de spath fluor, à la température de 15° (M. Wilson). Le fluorure de calcium se dissout dans l'acide fluorhydrique et même dans l'acide chlorhydrique concentré ; l'ammoniaque le précipite de cette dissolution sous la forme d'une gelée transparente.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de fluorure de calcium et de charbon chauffé au rouge vif, le fluorure est complétement décomposé, il se forme du sulfure de calcium et des composés fluorés qui sont volatils. Le fluorure de calcium est également décomposé à une température rouge par l'action du chlore. (Fremy.)

Le fluorure de calcium sert à préparer l'acide fluorhydrique et les fluorures de silicium et de bore.

Pour obtenir au moyen du spath fluor de l'acide fluorhydrique qui ne contienne pas d'acide hydrofluosilicique, on calcine le spath fluor ordinaire avec du carbonate de potasse, et l'on reprend la masse par l'eau ; il se forme de l'hydrofluosilicate de potasse insoluble que l'on sépare facilement, et il reste dans la liqueur du fluorure de potassium que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

Le fluorure de calcium présente souvent de belles teintes violettes ou jaunes : aussi l'emploie-t-on pour faire des objets d'art, tels que des coupes, des vases, etc.

Le spath fluor est une substance essentiellement de filons ; il existe en grande abondance dans les filons d'époques assez modernes. Il s'y trouve associé avec les minerais de plomb et de zinc.

Le spath fluor est exploité en général comme fondant ; on l'emploie surtout dans le traitement des minerais de cuivre.

---

### MONOSULFURE DE CALCIUM. CaS.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ca. . . . . | 250,00 | . . . . . | 55,55 |
| S. . . . . | 200,00 | . . . . . | 44,45 |
| | 450,00 | | 100,00 |

On peut préparer ce corps : 1° en calcinant du sulfate de chaux avec du charbon : $CaO,SO^3 + 2C = CaS + 2CO^2$ ; 2° en décomposant à la chaleur rouge le sulfate de chaux par l'oxyde de carbone : $CaO,SO^3 + 4CO = CaS + 4CO^2$ ; 3° en soumettant la chaux à l'action de l'acide sulfhydrique gazeux.

Le sulfure obtenu par l'un de ces procédés est blanc, amorphe, d'une saveur hépatique et d'une réaction alcaline. L'eau ne le dissout qu'en proportion très faible ; il se décompose, par l'action de l'eau bouillante, en sulfhydrate de sulfure de calcium et en chaux hydratée. (M. H. Rose.)

Le sulfure de calcium, mêlé avec de l'eau, est facilement décomposé par l'acide carbonique. Il se forme du carbonate de chaux et de l'acide sulfhydrique :

$$CaS + HO + CO^2 = CaO,CO^2 + HS.$$

Le monosulfure de calcium luit dans l'obscurité : on le nommait autrefois *phosphore de Canton*.

### BISULFURE DE CALCIUM. $CaS^2$.

On obtient ce sulfure sous forme de cristaux jaunes en faisant bouillir pendant quelques instants un mélange de lait de chaux et de soufre en excès. Il se dépose, par le refroidissement de la liqueur filtrée, des cristaux dont la composition correspond à la formule $CaS^2,3HO$. (Herschell.)

### PENTASULFURE DE CALCIUM. $CaS^5$.

Ce corps se produit lorsqu'on soumet le mélange précédent à une ébullition prolongée.

Le bisulfure et le pentasulfure de calcium servent à la préparation du bisulfure d'hydrogène.

Le pentasulfure de calcium absorbe l'oxygène avec rapidité; Schéele l'a employé pour faire l'analyse de l'air atmosphérique.

Le pentasulfure de calcium peut se combiner avec la chaux et former un oxysulfure représenté par la formule : $CaS^5,5CaO,20HO$. (M. H. Rose.)

### PHOSPHURE DE CALCIUM.

On obtient ce composé en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux portée au rouge. On peut préparer une grande quantité de phosphure de calcium au moyen de l'appareil représenté pl. XIII, fig. 4, qui a été décrit à l'article *Phosphures d'hydrogène*.

Lorsqu'on soumet la chaux à l'action de la vapeur de phosphore jusqu'à ce que son poids n'augmente plus, on obtient une matière brune, amorphe, dont la composition correspond à la formule $Ph^4,(CaO)^7$. (M. P. Thenard.)

Cette matière, mise en contact avec l'eau, est immédiatement décomposée et dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Les réactions secondaires qui se produisent lorsqu'on met le phosphure de calcium en contact avec l'eau ont été examinées précédemment avec détail. (Voyez *Phosphures d'hydrogène*.)

---

### AZOTATE DE CHAUX. $CaO,AzO^5$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| CaO | 350,00 | | 34,15 |
| $AzO^5$ | 675,00 | | 65,85 |
| | 1025,00 | | 100,00 |

Ce sel existe souvent en abondance dans les matériaux salpêtrés. On le rencontre en quantité notable dans certaines eaux douces et notamment dans les eaux des fontaines de Stockholm. (Berzelius.)

On l'obtient facilement en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide azotique.

L'azotate de chaux est très soluble dans l'eau, déliquescent, soluble dans l'alcool. Il cristallise dans l'eau en longs prismes hexagonaux qui contiennent 4 équivalents d'eau. Il se décompose au rouge vif et laisse un résidu de chaux anhydre.

L'acide azotique forme avec la chaux deux sels basiques dont la composition n'a pas été déterminée.

---

### HYPOCHLORITE DE CHAUX. CaO,ClO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| CaO | 350,00 | | 39,18 |
| ClO | 543,20 | | 60,82 |
| | 893,20 | | 100,00 |

On donne le nom de *chlorure de chaux*, *chlorure décolorant*, à un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium qu'on prépare en traitant de l'hydrate de chaux solide ou du lait de chaux par le chlore :

$$2Cl + 2CaO = CaO,ClO + CaCl.$$

Le chlorure de chaux est blanc, amorphe, pulvérulent ; il exhale une odeur d'acide hypochloreux qui rappelle celle du chlore ; l'eau le dissout en grande quantité.

Lorsqu'on le traite par un acide affaibli, on en élimine d'abord de l'acide hypochloreux ; mais, en présence d'un excès d'acide, l'acide hypochloreux réagit sur l'acide chlorhydrique qui provient de la décomposition du chlorure de calcium, et il se forme de l'eau et du chlore :

$$ClO + HCl = Cl^2 + HO.$$

Pour expliquer la production du chlore dans la réaction précédente, on peut admettre aussi que l'acide, que nous représenterons par A, élimine simplement l'acide hypochloreux, et que l'oxygène de ce dernier acide oxyde directement le calcium du chlorure de calcium mêlé à l'hypochlorite ; on a ainsi :

$$CaO,ClO + CaCl + 2A = 2(CaO,A) + 2Cl.$$

Plusieurs chimistes, qui n'admettent pas la présence de l'hypochlorite de chaux dans le chlorure de chaux, et regardent ce composé comme résultant de l'union directe du chlore avec la chaux en lui donnant pour formule CaO,Cl, expliquent la décomposition du chlorure de chaux par les acides de la manière suivante :

$$CaO,Cl + A = CaO,A + Cl.$$

Dans les deux hypothèses, tout le chlore absorbé par la chaux est dégagé à l'état de liberté par les acides ; on comprend alors que, dans un grand nombre d'applications, on remplace le chlore par le chlorure de chaux, qui contient sous un petit volume des quantités considérables de chlore, qu'il peut dégager entièrement par l'action des acides.

Le chlorure de chaux agit sur les corps organiques et les décompose : il détruit les substances colorantes ; toutefois son action sur ces matières s'exerce lentement lorsqu'il contient un excès de chaux. Ainsi on peut mêler ensemble de la couleur bleue de tournesol et du chlorure de chaux, sans observer aucun phénomène de décoloration ; mais l'intervention d'un acide, même très faible, déplace l'acide hypochloreux et détermine aussitôt la décoloration du tournesol.

La dissolution aqueuse de chlorure de chaux présente la propriété curieuse d'être décomposée, même à froid, par le contact du bi-oxyde de manganèse, des deutoxydes de cuivre et de mercure, du sesqui-oxyde de

fer; elle produit un courant continu d'oxygène, qui ne s'arrête que lorsque tout le chlorure de chaux a été transformé en chlorure de calcium. (M. Mitscherlich.)

**Préparation.**

Pour préparer le chlorure de chaux dans les laboratoires, on fait arriver un courant de chlore dans un lait de chaux, ou sur de la chaux éteinte. On a soin de maintenir constamment un excès de chaux, pour que l'hypochlorite ne se transforme pas en chlorate. La masse étendue d'eau, décantée ou filtrée, donne une dissolution concentrée de chlorure de chaux.

Dans les usines où la fabrication du chlorure de chaux se fait sur une grande échelle, il faut employer des précautions particulières pour saturer la chaux de chlore et pour empêcher que la chaleur développée pendant la combinaison ne décompose une partie du chlorure de chaux; la température ne doit pas dépasser 45 à 50°.

Dans quelques fabriques, pour faciliter l'absorption du chlore par la chaux, on place la chaux hydratée dans des cuves où elle est continuellement remuée au moyen de palettes. Souvent les vases dans lesquels s'opère la saturation sont de grès : on évite, dans la construction des appareils, l'emploi du fer qui serait attaqué rapidement par le chlore.

Pour fabriquer le chlorure de chaux on peut avoir recours au procédé suivant, que l'on doit à M. Michel.

Le chlore se produit dans des bombonnes de grès qui sont placées sur des plaques de fonte que l'on peut chauffer à volonté : ces bonbonnes communiquent au moyen de tubes de plomb avec un condensateur de grès, d'un mètre cube environ de capacité, contenant de la chaux hydratée. On introduit dans chaque bombonne environ 50 kilogrammes de peroxyde de manganèse et $37^{kil.},5$ d'acide chlorhydrique : cette quantité de manganèse peut servir à quatre opérations; seulement il faut avoir soin, après chaque opération, d'enlever le liquide contenu dans la bonbonne et de le remplacer par une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique.

La chaux qui sert à préparer le chlorure de chaux doit être blanche : on l'éteint en l'arrosant d'eau, après l'avoir étendue sur le sol; on la remue à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'elle soit réduite en poudre, et on la tamise. On peut en éteignant la chaux employer un excès d'eau; cependant la chaux ne doit pas paraître humide à la main : 65 kilogrammes de cette chaux hydratée sont introduits dans le condensateur; on a soin de les étaler également sur toute la surface. Lorsque le condensateur est chargé, on le met en communication avec les bombonnes, et on laisse la réaction se faire à froid pendant quelques heures; on chauffe ensuite peu à peu, et l'on augmente la chaleur vers la fin de la saturation. Une opération dure environ douze heures.

Le chlorure de chaux se prépare aussi quelquefois dans des chambres de bois portant des étagères également de bois sur lesquelles on étale la chaux éteinte, ou dans des compartiments de maçonnerie enduits de bitume. Le chlore se produit dans des bombonnes de grès, qui demandent à être chauffées avec précaution.

Voici la description d'un appareil de cette espèce (pl. XXIII, fig. 3 et 4) :

A A, bombonnes dans lesquelles se produit le chlore ; elles contiennent dans leur intérieur un cylindre de grès J percé de trous, dans lequel on place le peroxyde de manganèse, qui se trouve ainsi en suspension au milieu de l'acide chlorhydrique et s'attaque avec facilité ; car, à mesure que le chlorure de manganèse se forme, il tombe au fond de la bombonne. I I, chaudière de tôle contenant du sable ou une dissolution saturée de sel marin, qui chauffe les bombonnes A A. F, foyer chauffant le bain I I. K, cheminée. B, tube de dégagement de chaque bombonne. C, tube conduisant le chlore dans les laveurs D D. G, tube amenant le chlore à la partie supérieure de la chambre à chlorure. H H, chambre à chlorure : la chaux hydratée est disposée en couches minces sur le sol de la chambre et sur des rayons de sapin résineux assez écartés les uns des autres pour que la température de la chambre ne s'élève pas trop rapidement.

La figure 1, planche XXI, représente un gazomètre à chlore, qui peut être appliqué avec avantage à la fabrication du chlorure de chaux. Voici la description de cet appareil :

A, chaudière de tôle doublée de plomb. B, vase de grès contenant de l'acide chlorhydrique. C, panier de grès contenant le manganèse. D, gazomètre de grès. E, tube de dégagement. F, fourneau. G G, carneaux. R, robinet de grès pour vider le vase B. T, tube de plomb pour renouveler l'acide sans lever le gazomètre. R′, robinet de grès pour vider le bain-marie.

### Usages.

Le chlorure de chaux est employé en quantité considérable pour le blanchiment des toiles et de la pâte à papier : on l'utilise comme *rongeur* dans les fabriques de toiles peintes.

Les miasmes qui se dégagent dans les salles d'hôpitaux, dans les amphithéâtres de dissection, etc., peuvent être détruits par le chlorure de chaux ; ce corps doit toujours être employé en petite quantité, parce que le chlore en excès, venant à se répandre dans l'atmosphère, pourrait exercer une action fâcheuse sur les organes respiratoires.

---

## CHLOROMÉTRIE.

La propriété que possèdent les alcalis et les terres alcalines d'absorber de grandes quantités de chlore et de le restituer entièrement sous l'in-

fluence des acides les plus faibles, est précieuse pour l'industrie : elle permet en effet de *concentrer* en quelque sorte le chlore, substance gazeuse et peu soluble dans l'eau, et de le transporter, sans plus de frais que les corps solides ou liquides, dans les lieux éloignés des centres de fabrication.

Le chlorure de chaux étant toujours un mélange de chlorure de calcium, d'hypochlorite de chaux et de chaux en excès, il est important pour l'industrie de pouvoir déterminer, par un procédé à la fois simple et rapide, la quantité de substance utile contenue dans le chlorure de chaux, c'est-à-dire la proportion de chlore qu'un chlorure de chaux peut dégager sous l'influence des acides. Cette détermination porte le nom de *chlorométrie.*

Les premiers essais de chlorométrie étaient fondés sur la propriété que présente le chlore, soit libre, soit saturé par des alcalis faibles ou par la chaux, de détruire les matières colorantes. On appréciait le titre des chlorures décolorants en déterminant le volume d'une dissolution titrée d'indigo que ces chlorures pouvaient décolorer.

M. Balland de Toul, et après lui M. Marozeau, proposèrent ensuite de déduire le titre des chlorures décolorants de la quantité de protochlorure de mercure que ces composés peuvent dissoudre en le changeant en bichlorure.

Le procédé que l'on suit généralement aujourd'hui pour titrer un chlorure décolorant est dû à Gay-Lussac. Il est fondé sur la propriété que possède l'acide arsénieux en dissolution dans l'acide chlorhydrique faible de se changer, sous l'influence du chlore et de l'eau, en acide arsénique, comme l'indique l'équation suivante :

$$AsO^3 + 2HO + 2Cl = AsO^5 + 2HCl.$$

En faisant réagir sur des quantités égales d'acide arsénieux différents échantillons de chlorure de chaux pris sous le même poids, le titre de ces chlorures sera d'autant plus élevé qu'il faudra moins en employer pour transformer en acide arsénique la même quantité d'acide arsénieux.

Si l'on ajoute de la teinture d'indigo à la dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, la matière colorante n'est pas détruite tant qu'il reste de l'acide arsénieux à transformer en acide arsénique ; ce qui prouve que le chlore agit plutôt sur l'acide arsénieux que sur l'indigo ; mais dès que l'acide arsénieux est transformé en acide arsénique, et que le chlore ne trouve plus d'acide arsénieux sur lequel il puisse porter son action, l'indigo est détruit instantanément. On peut donc reconnaître ainsi le moment où la suroxydation de l'acide arsénieux est complète.

Pour faire l'essai d'un chlorure de chaux on prépare d'abord une dissolution arsénieuse telle que cette dissolution soit transformée en acide

arsénique par son propre volume de chlore sec à la pression de $0^{m},76$, et à la température de zéro.

Cette liqueur s'obtient facilement en dissolvant $4^{gr},440$ d'acide arsénieux pur dans 2 à 3 décilitres d'acide chlorhydrique étendu d'environ son volume d'eau, et en introduisant cette dissolution dans une carafe d'un litre qu'on achève de remplir avec de l'eau à la température ordinaire. On donne à cette liqueur le nom de *dissolution arsénieuse normale.*

S'il faut 2 litres d'eau de chlore ou de dissolution de chlorure de chaux pour peroxyder complétement 1 litre de la liqueur arsénieuse normale, c'est que ces 2 litres de liqueur contiennent 1 litre de chlore ou $3^{gr},170$; si une autre dissolution contenant du chlore libre ou du chlorure de chaux peut, sous le volume de 1/2 litre, peroxyder 1 litre de liqueur normale, c'est qu'un litre de cette dissolution contient 1 litre ou $3^{gr},170$ de chlore. On voit donc qu'en déterminant exactement le volume d'une dissolution d'un chlorure décolorant qui est nécessaire pour oxyder un volume connu de liqueur arsénieuse normale, on pourra apprécier la quantité de chlore contenue dans ce chlorure.

Ces observations préliminaires permettront de suivre facilement les détails d'un essai chlorométrique.

On prend dans la masse du chlorure de chaux qu'on se propose de titrer un échantillon moyen dont on pèse 10 grammes. On le broie dans un mortier de verre ou de porcelaine avec un peu d'eau ; on décante le liquide clair dans un vase d'un litre, on remet de l'eau sur le précipité qu'on lave de nouveau, et l'on dissout ainsi tous les corps solubles contenus dans le chlorure de chaux. On complète avec les premières liqueurs et les eaux de lavage le volume d'un litre.

Au lieu d'essayer à la fois toute la dissolution dont il s'agit de déterminer le titre, on n'opère que sur une faible partie, ce qui permet de multiplier les essais ; on ramène ensuite par le calcul les résultats obtenus aux 10 grammes de chlorure avec lesquels le litre de liqueur a été préparé.

Les instruments chlorométriques consistent en une pipette de 10 centimètres cubes, en une burette graduée dont chaque division représente un dixième de centimètre cube, et en un vase de 3 à 4 décilitres, de verre blanc et à fond plat.

On mesure d'abord 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse normale avec la pipette graduée, et on laisse tomber cette liqueur dans le vase de 3 à 4 décilitres où doit se faire l'essai. On colore en bleu les 10 centimètres cubes de dissolution arsénieuse avec 2 ou 3 gouttes de sulfate d'indigo.

On remplit exactement la burette avec la dissolution de chlorure de chaux et l'on verse cette dissolution goutte à goutte dans la liqueur arsénieuse, à laquelle on imprime continuellement un mouvement gyratoire.

On cesse d'ajouter du chlorure au moment même où la coloration bleue disparaît, et on lit sur la burette le nombre des divisions qui ont été employées pour produire cette coloration. Supposons qu'on ait employé 108 divisions de dissolution de chlorure de chaux pour décomposer 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse normale, on doit en conclure que dans 108 divisions représentant $10^{c.c.},8$, il y a 10 centimètres cubes de chlore. On connaîtra le volume de ce gaz contenu dans 1 litre, c'est-à-dire dans 1000 centimètres cubes de la dissolution faite avec les 10 grammes de chlorure de chaux, en établissant la proportion suivante :

$$10,8 : 10 :: 1000 : x;$$
$$x = 926 \text{ cent. cubes.}$$

Ces 926 centimètres cubes ou $92^{centil.},6$ indiquent que le chlorure analysé marque 92,6 degrés chlorométriques. La quantité de chlore contenue dans un kilogramme du même chlorure de chaux est 100 fois plus considérable, puisque 10 gram. $\times$ 100 = 1 kilogramme. Elle est donc égale à 9260 centilitres ou à $92^{lit.},6$, qui correspondent à $293^{gr.},542$ ($92,6 \times 3^{gr.},17 = 293^{gr.},542$).

Pour qu'un essai chlorométrique soit exact, il faut verser le chlorure décolorant dans la liqueur arsénieuse; si, au lieu d'opérer ainsi, on versait la liqueur arsénieuse dans le chlorure de chaux, cette liqueur qui contient beaucoup d'acide chlorhydrique éliminerait plus de chlore que n'en pourrait absorber l'acide arsénieux, et le chlore se dégagerait à l'état de liberté.

Il est évident aussi que, pour transformer en acide arsénique l'acide arsénieux contenu dans 10 centimètres cubes de liqueur normale, il faut employer un volume de chlorure décolorant inversement proportionnel au titre de ce chlorure. Que l'on suppose, par exemple, deux échantillons de chlorure de chaux du commerce, sous le même poids de 10 grammes, dissous dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe le volume d'un litre; s'il faut 20 centimètres cubes de l'une de ces dissolutions et 10 de l'autre pour décomposer 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse normale, on comprend que la dernière dissolution est sous le même volume deux fois plus chargée de chlore que la première.

Cette observation montre qu'un calcul est nécessaire pour avoir le titre d'un chlorure décolorant. Ce calcul est très simple, comme on vient de le voir. Cependant, pour l'éviter, Gay-Lussac a dressé des tables où sont inscrits les degrés chlorométriques qui correspondent au nombre de divisions de la burette employées pour décomposer la liqueur arsénieuse normale; et M. Collardeau a proposé l'emploi de burettes sur lesquelles se trouvent inscrits les degrés chlorométriques à côté des divisions de l'instrument.

Le chlorure de chaux du commerce marque ordinairement 80 à 110

degrés chlorométriques ; il contient donc par kilogramme 80 à 110 litres de chlore que les acides en dégagent à l'état de liberté.

---

### SULFATE DE CHAUX ANHYDRE. $CaO,SO^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| CaO | 350,00 | | 41,17 |
| $SO^3$ | 500,00 | | 58,83 |
| | 850,00 | | 100,00 |

Le sulfate de chaux anhydre porte le nom de *karsténite* ou d'*anhydrite*. Il se rencontre surtout dans les terrains intermédiaires ; il est rarement cristallisé avec régularité ; cependant, en clivant ses cristaux, on arrive au prisme rectangulaire droit. Ce corps est plus brillant que le marbre, plus dur que le sulfate de chaux hydraté. Sa densité est 2,964. Il est presque sans usage ; toutefois on en connaît une variété silicifère bleue, qui est employée en Italie pour faire des chambranles de cheminée.

On a rencontré dans quelques mines de sel un sulfate double de soude et de chaux, ayant pour formule $(NaO,SO^3),(CaO,SO^3)$, auquel on a donné le nom de *glaubérite*.

---

### SULFATE DE CHAUX HYDRATÉ. $CaO,SO^3,2HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| CaO | 350,00 | | 32,55 |
| $SO^3$ | 500,00 | | 46,51 |
| 2HO | 225,00 | | 20,94 |
| | 1075,00 | | 100,00 |

Le sulfate de chaux hydraté, nommé ordinairement *gypse* ou *pierre à plâtre*, se présente, soit en couches contemporaines, puissantes, dans les terrains tertiaires (bassin de Paris), ou dans la formation des marnes irisées (Meuse, Aveyron), soit en amas postérieurs dans les différents terrains secondaires (Alpes, Pyrénées) ; ces amas, constamment en relation avec des roches ignées, sont fréquemment associés avec des dolomies, du sel gemme, du bitume et du soufre.

Le sulfate de chaux hydraté cristallise en grandes tables transparentes, qui se clivent facilement, et présentent la forme de prismes droits à base rhomboïdale, dont les angles sont de 113° et de 67° ; ces cristaux sont ordinairement groupés en fer de lance.

Lorsque les cristaux de sulfate de chaux sont opaques, on leur donne le nom d'*albâtre gypseux*. Il ne faut pas confondre ce minéral avec l'*albâtre calcaire*, qui est du carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux est incolore, insipide ou d'une saveur légèrement amère. Il est indécomposable par la chaleur. Ce sel est également soluble dans l'eau, à froid et à chaud, car à + 10° et à 100°, 1000 parties d'eau dissolvent 3 parties de plâtre (M. Lassaigne). Il entre plus facilement en dissolution dans l'acide chlorhydrique bouillant; dans une dissolution saturée de sel marin qui en dissout 1/122 de son poids (M. Anthon); et surtout dans l'acide sulfurique concentré, avec lequel il forme un bisulfate $CaO,(SO^3)^2,HO$, qui est décomposé par l'eau. Le sulfate de chaux est complétement insoluble dans l'eau alcoolisée.

La densité du sulfate de chaux est égale à 2,31. Il contient 20,9 pour 100 d'eau ou 2 équivalents d'eau; il se déshydrate entièrement à une température inférieure à 200°, surtout dans un courant de gaz.

Lorsque le sulfate de chaux se dépose d'une dissolution à la température de 120°, comme cela arrive quelquefois dans les chaudières à vapeur alimentées par des eaux séléniteuses, ses cristaux ont pour formule :

$$(CaO,SO^3)^2,HO.$$

Le sulfate de chaux se transforme en sulfure de calcium sous l'influence des matières organiques en décomposition. Ce sulfure, se décomposant ensuite par l'action de l'acide carbonique, donne naissance à un dégagement d'acide sulfhydrique. On peut expliquer ainsi la présence de l'acide sulfhydrique dans certaines eaux qui contenaient originairement du sulfate de chaux.

Une décomposition semblable peut s'opérer dans le sol de certaines grandes villes, quand il s'y trouve, comme dans le sol de Paris, une grande quantité de sulfate de chaux. Ce sulfate de chaux, se transformant en sulfure, peut devenir au bout d'un certain temps une cause d'insalubrité et rend le sol impropre à la culture en absorbant constamment l'oxygène de l'air qui pénètre dans la terre. Il faudrait, pour obvier à ces inconvénients, tâcher d'aérer le sol des grandes villes, afin de transformer en sulfates les sulfures qui s'y trouvent et qui peuvent à certaines époques donner lieu à des dégagements d'acide sulfhydrique.

(M. Chevreul.)

Le sulfate de chaux hydraté possède la dureté de la pierre; après sa déshydratation, il devient pulvérulent et farineux. Lorsqu'on met en contact avec l'eau le sulfate de chaux ainsi déshydraté, il s'hydrate de nouveau, se combine avec les 2 équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre, et reprend sa dureté primitive.

Cette propriété fait employer le sulfate de chaux dans les constructions : lorsqu'on *cuit* le plâtre, on le déshydrate; quand on le *gâche*, on lui restitue précisément la quantité d'eau qui doit lui rendre sa dureté.

### Cuisson du plâtre.

La cuisson du plâtre s'opère dans des fours dont la voûte est faite avec la pierre à plâtre elle-même. La température du four ne doit pas être très élevée, car une chaleur de 200° est suffisante pour déshydrater le sulfate de chaux. Après la cuisson, on réduit le plâtre en poudre au moyen de meules.

Une calcination opérée à une température trop élevée fait éprouver au plâtre une sorte de *fritte*, et l'empêche de s'hydrater facilement.

Le plâtre, une fois calciné, doit être conservé à l'abri de l'humidité de l'air ; sinon il s'hydrate peu à peu, s'*évente*, et perd alors une partie de ses qualités.

Un plâtre bien préparé doit dégager de la chaleur lorsqu'on le mélange avec l'eau. Souvent même on juge de la qualité d'un plâtre d'après l'élévation de température qu'il produit en s'hydratant. Le plâtre dégage quelquefois de l'hydrogène sulfuré quand on le gâche ; ce phénomène est dû à la présence d'une certaine quantité de sulfure de calcium produit par l'action du charbon ou des gaz carburés sur le sulfate de chaux : ce sulfure dégage des traces d'acide sulfhydrique sous l'influence de l'eau et de l'acide carbonique.

Le plâtre augmente de volume en se solidifiant : cette propriété le rend éminemment propre au moulage, car en se dilatant il prend l'empreinte des traits les plus fins.

Le plâtre le plus estimé est celui que l'on trouve dans les environs de Paris; on a généralement attribué les bonnes qualités de ce plâtre à la présence de la petite quantité de carbonate de chaux que contient la pierre à plâtre de Paris, qui produirait une certaine quantité de chaux. Cependant il est impossible que le carbonate de chaux contenu dans la pierre à plâtre se transforme en chaux pendant la cuisson ; car le plâtre n'est jamais cuit à une température assez élevée pour que le carbonate de chaux soit décomposé. (Gay-Lussac.)

La dureté d'un plâtre dépend tout à fait de celle du sulfate de chaux hydraté qui l'a produit. Cette dureté se trouve être, après le gâchage, ce qu'elle était avant la cuisson, c'est-à-dire dans la pierre à plâtre elle-même.

### Usages.

Le sulfate de chaux est employé dans les constructions comme ciment ; il présente l'avantage de se solidifier en quelques minutes.

On donne le nom de *stuc* à du plâtre qui a été gâché avec une eau tenant de la gélatine et quelquefois de la gomme en dissolution.

Le stuc se laisse polir facilement et présente l'apparence du marbre. On lui donne des teintes très variées ; souvent même on introduit dans le

stuc, avant sa solidification, des fragments de marbre qui se polissent ensuite avec le stuc lui-même.

Le stuc ne résiste pas à l'humidité. On ne peut donc l'employer que dans l'intérieur des maisons.

Le *stuc à la chaux* est une composition que l'on obtient en mélangeant de la chaux avec du marbre pulvérisé : ainsi, sous le rapport de la composition, il n'a pas d'analogie avec le stuc fait au moyen du plâtre.

On prépare depuis quelques années avec le plâtre un ciment particulier qui porte le nom de *plâtre aluné*. Ce corps présente, comme le plâtre, la propriété de se solidifier assez rapidement lorsqu'on le gâche avec l'eau ; mais en se solidifiant, il prend plus de dureté que le plâtre, et produit une masse qui possède à la fois la dureté et la demi-transparence du marbre ; le plâtre aluné paraît résister à l'action de l'humidité.

On prépare ce ciment en faisant cuire d'abord la pierre à plâtre, et la plongeant ensuite dans de l'eau qui tient en dissolution environ 10 pour 100 d'alun ; après une immersion de quelques minutes, on retire le plâtre, on le soumet à une seconde calcination qui se fait à une température plus élevée que la première ; la masse est ensuite pulvérisée dans un moulin de fonte. Ce ciment s'emploie à peu près comme le plâtre ordinaire.

On peut donner au plâtre une grande dureté en le soumettant à l'action d'une dissolution de silicate de potasse qui produit à la surface du plâtre une couche de silicate de chaux. (M. Kuhlmann.)

Le plâtre est employé en agriculture ; il facilite le développement de certaines plantes et particulièrement des légumineuses.

*Production de l'acide sulfurique au moyen du plâtre.*

Le sulfate de chaux étant très répandu dans la nature, et son prix étant peu élevé, on pourrait s'en servir, à défaut de soufre ou de pyrites, pour la fabrication de l'acide sulfurique.

En supposant que l'on retire du plâtre cuit tout l'acide sulfurique qu'il contient, 100 parties de plâtre donneraient 72 parties d'acide sulfurique monohydraté.

Des expériences faites sur une assez grande échelle ne permettent pas de douter que si le prix du soufre de Sicile venait à monter, on pourrait produire l'acide sulfurique au moyen du plâtre par une méthode que nous allons décrire :

On introduit un mélange de 100 kilogrammes de plâtre cuit et de 20 à 25 kilogrammes de coke réduit en poudre dans une cornue de fonte semblable à celles que l'on emploie dans la fabrication du gaz d'éclairage. On calcine le mélange pendant trois ou quatre heures. La réaction qui s'opère entre le plâtre et le charbon produit du sulfure de calcium qui reste à l'état pulvérulent dans la cornue, et du gaz acide carbonique qui se rend

dans un gazomètre : $CaO,SO^3 + 2C = CaS + 2CO^2$. L'acide carbonique qui se produit dans cette réaction est mêlé de 5 à 6 centièmes d'oxyde de carbone.

Le sulfure de calcium est mis dans un étouffoir de tôle, et on le laisse refroidir à l'abri du contact de l'air. On le mouille ensuite avec un peu d'eau, on l'étale sur des tablettes ou sur de la mousse dans de grandes caisses où l'on fait arriver l'acide carbonique produit par l'action du charbon sur le plâtre. Ce gaz, sous l'influence de l'eau, attaque rapidement le sulfure, produit du carbonate de chaux et un dégagement abondant d'acide sulfhydrique presque pur : $CaS + HO + CO^2 = CaO,CO^2 + HS$. On enflamme l'acide sulfhydrique qui forme par la combustion de l'eau et de l'acide sulfureux ($HS + 3O = HO + SO^2$), et l'on dirige le produit de la combustion dans une chambre de plomb où l'acide sulfureux se change en acide sulfurique en présence de l'acide azotique.

Cette fabrication présente plusieurs points de ressemblance, quant à la disposition des appareils, avec celle du gaz d'éclairage. Ainsi la cornue, le gazomètre et l'épurateur à la chaux pourraient, avec quelques légères modifications, servir à l'extraction de l'acide sulfurique du plâtre.

(Pelouze.)

On peut encore retirer l'acide sulfurique du plâtre, en se fondant sur l'action que la silice exerce sur le sulfate de chaux.

Si l'on fait un mélange intime de sable et de plâtre, et qu'on l'expose à une température d'un rouge vif, on forme du silicate de chaux, et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène :

$$SiO^3 + CaO,SO^3 = CaO,SiO^3 + SO^2 + O.$$

Cette décomposition exige une température très élevée ; on la rend beaucoup plus facile en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur le mélange de sable et de sulfate de chaux.

Les gaz qui se sont produits dans la réaction précédente, c'est-à-dire l'acide sulfureux et l'oxygène, peuvent être transformés facilement en acide sulfurique ; il suffit de faire passer le mélange gazeux sur de la mousse de platine légèrement chauffée.

Cette réaction peut être opérée dans un tube de porcelaine, contenant le mélange de sable et de plâtre : l'une des extrémités du tube porte, au moyen d'un bouchon, une petite cornue contenant de l'eau ; l'autre extrémité communique avec un tube de verre, dans lequel on a placé quelques morceaux de mousse de platine, et qui s'engage dans un ballon condensateur. Lorsque le tube de porcelaine est rouge, on y fait passer un courant de vapeur d'eau, et l'on chauffe légèrement la mousse de platine : on obtient ainsi de l'acide sulfurique assez concentré. Il serait à désirer que cette expérience pût être utilisée un jour par l'industrie. (Fremy.)

### SULFITE DE CHAUX. $CaO,SO^2$.

| | | |
|---|---|---|
| CaO | 350,00 | 46,66 |
| $SO^2$ | 400,00 | 53,34 |
| | 750,00 | 100,00 |

Ce sel est incolore ; il exige 800 parties d'eau froide pour se dissoudre : un excès d'acide sulfureux le dissout ; il se dépose de cette dissolution sous forme d'aiguilles hexagonales, qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Le sulfite de chaux s'effleurit à l'air, et se transforme en sulfate ; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose en un mélange de sulfate de chaux et de sulfure de calcium.

Le sulfite de chaux peut être préparé en grand par une méthode que nous avons décrite en parlant du sulfite de soude.

### HYPOSULFITE DE CHAUX. $CaO,S^2O^2,6HO$.

Ce sel cristallise facilement en prismes hexaèdres incolores. On le prépare en dirigeant un courant d'acide sulfureux dans du sulfure de calcium obtenu en faisant bouillir de la chaux et du soufre avec de l'eau.

La dissolution d'hyposulfite de chaux se décompose à 60° en sulfite de chaux et en soufre ; aussi, lorsqu'on veut obtenir le sel cristallisé, faut-il concentrer sa dissolution au-dessous de cette température (Herschell). L'eau froide dissout à peu près son poids d'hyposulfite de chaux. Ce sel ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire ; il s'effleurit à 40°.

---

### CARBONATE DE CHAUX. $CaO,CO^2$.

| | | |
|---|---|---|
| CaO | 350,00 | 55,98 |
| $CO^2$ | 275,00 | 44,02 |
| | 625,00 | 100,00 |

Le carbonate de chaux pur est parfaitement blanc, mais il suffit de quelques traces de matières étrangères pour le colorer : la coloration des marbres est généralement attribuée à des oxydes métalliques ou à des matières organiques.

La dureté du carbonate de chaux varie beaucoup avec les différentes variétés de ce sel. Ainsi le marbre raie la pierre à chaux, et la dureté de la pierre à chaux est plus grande que celle de la craie. Cette propriété dépend probablement du mode de formation du carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux se décompose, à une température rouge, en acide carbonique et en chaux. C'est sur cette propriété qu'est fondée la

préparation de la chaux. Toutefois cette décomposition ne peut plus s'opérer lorsque le carbonate de chaux est porté au rouge dans une capacité hermétiquement fermée.

Hall a reconnu que si l'on calcine de la craie dans un canon de fusil scellé à ses deux extrémités, le carbonate calcaire, au lieu de se décomposer, entre en fusion et présente, après un refroidissement lent, toutes les propriétés du marbre.

On a cherché il y a quelques années à obtenir artificiellement du marbre par la fusion du carbonate de chaux amorphe. On a établi à Paris une usine où l'on a préparé des marbres incolores ou diversement colorés en fondant en vase clos de la craie pure ou mêlée à des oxydes métalliques. Cette entreprise n'a pas eu de suite ; mais le problème de la fabrication du marbre n'en est pas moins résolu.

L'expérience de Hall a permis du reste d'expliquer la présence du carbonate de chaux cristallisé dans les terrains d'origine ignée.

Le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau : aussi peut-on facilement le produire par double décomposition, en traitant un carbonate soluble par un sel de chaux. Lorsque cette double décomposition se fait à la température ordinaire, on obtient un précipité cristallin qui, examiné au microscope, présente de petits cristaux ayant la forme du spath d'Islande. Si la décomposition est faite à chaud, les cristaux qui se produisent appartiennent au système cristallin de l'aragonite.

L'acide carbonique peut facilement dissoudre le carbonate de chaux en produisant un bicarbonate de chaux soluble dans l'eau.

L'eau saturée d'acide carbonique à 0° dissout 0,00070 de son poids de carbonate de chaux et 0,00088 à 10°. (M. Lassaigne.)

Cette propriété permet d'expliquer certains phénomènes naturels. Toutes les fois qu'une eau tenant de l'acide carbonique en dissolution passe sur des dépôts calcaires, elle dissout du carbonate de chaux en le transformant en bicarbonate de chaux. Comme le bicarbonate de chaux est peu stable et qu'il perd facilement la moitié de son acide carbonique, ce sel peut, dans un grand nombre de circonstances, former des dépôts de carbonate de chaux insoluble.

Le carbonate neutre de chaux provenant de la décomposition du bicarbonate de chaux produit :

1° Les dépôts calcaires qui obstruent souvent les tuyaux de conduite des eaux, principalement à l'endroit des soudures.

2° Les incrustations calcaires qui se déposent sur les parois des chaudières à vapeur.

3° Les dépôts cristallins que l'on nomme *stalactites* et *stalagmites*. Lorsqu'une eau tenant en dissolution de l'acide carbonique passe sur des roches calcaires, elle dissout, comme nous l'avons dit, du carbonate de chaux ; en filtrant à travers les fentes des rochers qui forment certaines

grottes naturelles, elle se divise en gouttes qui s'évaporent, et laissent déposer du carbonate neutre de chaux. Quand ces concrétions se forment à la voûte des grottes, on leur donne le nom de *stalactites;* si elles se produisent sur le sol où l'eau tombe, on les nomme *stalagmites.* Lorsque les stalagmites sont zonées de jaune et de rouge, elles forment l'*albâtre oriental*, qui peut souvent prendre un beau poli.

4° Les incrustations calcaires sont aussi produites par le carbonate de chaux. Lorsqu'on expose divers objets, tels que des fruits, des nids d'oiseaux, etc., à l'action de certaines eaux minérales qui tiennent du bicarbonate de chaux en dissolution, ces objets se recouvrent d'incrustations calcaires que l'on nomme souvent *pétrifications.* Les sources incrustantes les plus célèbres sont : le Sprudel, à Carlsbad, qui produit un dépôt calcaire, zoné, d'une grande finesse, dont on fait des objets d'ornements ; les eaux de San-Filippo en Toscane, de Saint-Allyre en Auvergne.

5° Les tufs calcaires, qui sont très abondants dans certains pays, et que l'on emploie comme pierres à bâtir, ont aussi la même origine. Plusieurs villes d'Italie ont été construites avec des tufs calcaires criblés de petites cavités et provenant évidemment de dépôts calcaires formés par la décomposition du bicarbonate de chaux.

### État naturel.

Le carbonate de chaux se rencontre dans la nature sous différents états et porte les noms de *spath d'Islande*, *aragonite*, *calcaire grossier*, *pierre à chaux*, *pierre à bâtir*, *moellons*, *marbre*, *craie*, *albâtre*, *pierre lithographique*, etc.

Les calcaires forment un grand nombre de variétés, *fibreuses*, *saccharoïdes*, *compactes*, *argileuses*, *terreuses.*

Les variétés fibreuses, formées par voie aqueuse et stalactiformes, constituent l'*albâtre calcaire* ou *albâtre antique* (l'albâtre gypseux est du sulfate de chaux).

Les calcaires saccharoïdes qui fournissent les marbres statuaires (Carrare, Saint-Béat, Paros) sont constamment le résultat du métamorphisme de calcaires compactes des terrains jurassiques ou crétacés par l'action de roches ignées.

Les calcaires compactes des terrains jurassiques et de transition qui sont homogènes ou pénétrés de coquilles spathiques et souvent colorés par de l'oxyde de fer ou du bitume, fournissent les pierres lithographiques, les marbres d'ornement, etc.

Lorsque les calcaires sont argileux, ils constituent les pierres à chaux hydrauliques et à ciment romain.

Les calcaires oolithiques sont très abondants dans les formations jurassiques.

Les calcaires terreux appartiennent principalement aux terrains crétacés et tertiaires, et comprennent le *calcaire grossier* (bassin de Paris), qui fournitd 'excellents matériaux de construction, la *craie* (Meudon), et les *marnes*, si fréquemment employées pour l'amendement des terres.

Le carbonate de chaux affecte des formes très variables, qui toutes peuvent être ramenées à deux principales, qui sont la forme primitive du spath calcaire (rhomboèdre) et celle de l'aragonite (prisme droit rhomboïdal). Ces deux formes sont incompatibles. Ainsi le carbonate de chaux est un corps *dimorphe*.

Nous examinerons maintenant les principales variétés de carbonate calcaire.

*Spath d'Islande.*

Le spath d'Islande est caractérisé par un clivage triple qui conduit à un rhomboèdre oblique dont l'angle est de 105° 5'. Ces cristaux appartiennent au troisième système cristallin.

Le spath d'Islande pur est incolore. Il devient électrique par le frottement, et prend alors l'électricité résineuse; il présente le phénomène de la double réfraction. Sa densité est égale à 2,7.

*Aragonite.*

Ce corps, qui a exactement la même composition chimique que le spath d'Islande, cristallise dans un système différent: les cristaux d'aragonite sont des prismes droits rhomboïdaux de 116° 10', appartenant au quatrième système cristallin. Haüy crut pendant longtemps qu'il existait une différence chimique entre l'aragonite et le spath d'Islande. Vauquelin avait démontré, en effet, que l'aragonite contient presque toujours de petites quantités de carbonate de strontiane; mais Laugier prouva par des analyses rigoureuses que l'aragonite de Gex ne contient pas de strontiane. On peut citer cette observation importante comme une de celles qui démontrent que la loi de Haüy est sujette à des exceptions, et que le même corps peut quelquefois cristalliser dans des systèmes différents.

L'aragonite est souvent d'un blanc laiteux; elle présente aussi des teintes jaunâtres et bleues, qui sont dues à la présence d'oxydes métalliques. Sa densité est 3,75.

L'aragonite chauffée à une température peu élevée se délite et se transforme en une multitude de petits cristaux qui présentent la forme du spath d'Islande.

Une partie des concrétions calcaires formées par les eaux de Carlsbad est à l'état d'aragonite. Lorsque des eaux tenant en dissolution du bicarbonate de chaux sont maintenues à une température élevée, le carbonate de

chaux qu'elles laissent déposer présente la forme de l'aragonite; mais lorsque ces mêmes eaux se refroidissent en arrivant à la surface de la terre, elles donnent naissance à des cristaux ayant la forme du spath d'Islande. (M. G. Rose.)

*Marbres.*

Les marbres appartiennent à deux variétés de calcaire : la variété *saccharoïde* et la variété *compacte*.

La chaux carbonatée saccharoïde est formée de petits cristaux blancs et brillants comme ceux du sucre. Elle est rarement colorée; elle présente quelquefois le passage à la texture lamelleuse, comme dans le marbre de Paros. Cette variété de calcaire fournit les marbres statuaires; celui de Carrare, dont le grain est très fin, est le plus estimé. Elle donne aussi des marbres d'ornement, parmi lesquels nous citerons principalement : le *bleu turquin*, qui est légèrement coloré en gris par des traces de bitume; le *marbre jaune antique*, coloré en jaune par de l'hydrate de peroxyde de fer; le *marbre cipolin*, marqué de larges bandes ondulées blanches et vertes, résultant de l'association d'un calcaire saccharoïde blanc et d'un schiste talqueux verdâtre.

Les calcaires compactes sont très nombreux et forment en général des marbres d'ornement. On distingue dans cette variété :

1° Le *noir antique*, qui est un marbre uniformément noir; 2° le *petit granite*, qui est noirâtre avec des teintes claires; 3° le *marbre Sainte-Anne*, qui présente des veines blanches sur un fond noir, ou d'un gris très foncé; 4° le *petit antique*, offrant un mélange de taches blanches et noires, exploité principalement en Belgique; 5° le *marbre portor*, qui est noir, veiné de jaune, exploité dans les environs de Gênes; 6° le *marbre griotte*, dont le fond brun est parsemé de taches rouges; 7° le *marbre de Sarancolin*, exploité dans les Pyrénées; 8° le *marbre du Languedoc* ou *marbre incarnat*; 9° le *marbre de Florence* ou *ruiniforme*, qui est un calcaire compacte argileux d'un gris jaunâtre, etc.

### CARBONATE DE CHAUX HYDRATÉ. $CaO,CO^2,5HO$.

On obtient le carbonate de chaux hydraté en abandonnant à l'air, à une température voisine de 0°, une dissolution de chaux et de sucre dans l'eau (sucrate de chaux). La chaux s'unit à l'acide carbonique de l'air, et forme du carbonate de chaux qui se dépose en cristaux rhomboédriques incolores, d'une densité de 1,78, contenant 47 pour 100 d'eau ou 5 équivalents.

Une température de 30 à 40° décompose ce sel en eau et en carbonate de chaux ordinaire. (Pelouze.)

**CARBONATE DOUBLE DE CHAUX ET DE SOUDE (GAY-LUSSITE).**
$(CaO,CO^2),(NaO,CO^2),5HO$.

Ce sel a été trouvé à Mérida, en Amérique, par M. Boussingault. Il n'est pas décomposé par l'eau tant qu'on ne lui a pas enlevé par la chaleur son eau de cristallisation; mais lorsqu'il a été légèrement calciné, il se dédouble par l'action de l'eau, en carbonate de soude qui se dissout, et en carbonate de chaux insoluble.

On a préparé de la gay-lussite anhydre en fondant un mélange à équivalents égaux des deux sels qui la composent. (M. Berthier.)

---

**PHOSPHATE DE CHAUX BASIQUE.** $(CaO)^3,PhO^5$. (**PHOSPHATE DE CHAUX DES OS.**)

| | | |
|---|---|---|
| $3CaO$ | 1050,00 | 53,84 |
| $PhO^5$ | 900,00 | 46,16 |
| | 1950,00 | 100,00 |

Ce phosphate est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans presque tous les acides, d'un aspect gélatineux; on l'obtient en versant du chlorure de calcium dans le phosphate de soude qui a pour formule : $(NaO)^3,PhO^5$. (M. Graham.)

On prépare aussi ce sel en ajoutant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un phosphate alcalin, et en versant dans le mélange du chlorure de calcium.

La partie non organique des os contient plus de 80 pour 100 de ce phosphate de chaux; on peut le retirer des os calcinés en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique et précipitant la dissolution par un excès d'ammoniaque. On a cru pendant longtemps, d'après Berzelius, que le phosphate de chaux des os avait pour formule $(CaO)^8,(PhO^5)^3$; mais des analyses récentes ont démontré que le phosphate des os est le phosphate $(CaO)^3,PhO^5$. (M. Raewsky.)

Le phosphate de chaux des os se dissout aisément dans les acides, même les plus faibles. Certaines dissolutions salines (chlorure de sodium, chlorhydrate d'ammoniaque, iodure et bromure de potassium) peuvent également dissoudre le phosphate de chaux : 1 litre d'eau contenant 83 grammes de chlorure de sodium dissout $0^{gr.},333$ de phosphate calcaire. (M. Lassaigne.)

On trouve dans la nature une combinaison de ce sel, soit avec le chlorure de calcium, soit avec le fluorure de calcium ; on lui donne le nom d'*apatite*. Le phosphate de chaux tribasique existe aussi dans le règne minéral à l'état de liberté ; il porte alors le nom de *phosphorite*.

### PHOSPHATE NEUTRE DE CHAUX. $(CaO)^2,HO,PhO^5,3HO$.

On obtient le phosphate neutre de chaux en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude ordinaire, $(NaO)^2,HO,PhO^5$, dans une dissolution de chlorure de calcium.

Ce sel est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau ; il se dissout facilement dans les acides, et même dans l'eau contenant de l'acide carbonique.

Il existe en dissolution dans plusieurs eaux minérales.

### PHOSPHATE ACIDE DE CHAUX. $CaO,(HO)^2,PhO^5$.

| | | |
|---|---|---|
| CaO. . . . . | 350,00 . . . . . | 23,72 |
| 2HO. . . . . | 225,00 . . . . . | 15,25 |
| $PhO^5$ . . . . . | 900,00 . . . . . | 61,03 |
| | 1475,00 | 100,00 |

Ce phosphate est très soluble dans l'eau ; il cristallise en lames nacrées déliquescentes.

On l'obtient ordinairement en traitant le phosphate de chaux des os par l'acide sulfurique ; il se produit du sulfate de chaux qui se précipite, et la liqueur, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux de phosphate acide de chaux.

Ce sel donne du phosphore lorsqu'on le calcine avec du charbon.

Le phosphate acide de chaux présente la propriété curieuse de devenir insoluble dans l'eau après avoir éprouvé la fusion ignée.

Nous signalerons enfin un phosphate de chaux qui peut être considéré comme une combinaison de phosphate neutre et de phosphate acide de chaux ; ce sel a pour formule : $(CaO)^2,PhO^5 + 2(CaO,PhO^5)$. On l'obtient en dissolvant le phosphate neutre de chaux dans l'acide phosphorique, et en ajoutant de l'alcool dans la dissolution ; il se forme un précipité blanc, qui possède une réaction acide, et qui est décomposé par l'eau en phosphate acide et en phosphate neutre.

### SILICATE DE CHAUX.

La chaux forme avec la silice un composé blanc insoluble qu'on obtient en versant du chlorure de calcium dans un excès de potasse caustique mêlée avec du silicate de potasse. La dissolution ne retient pas de silice, car, lorsqu'on la sature par un acide et qu'on l'évapore à siccité, le résidu est entièrement soluble dans l'eau. (PELOUZE.)

Le silicate de chaux forme avec les silicates de potasse, de soude, de fer, d'alumine, etc., un grand nombre de combinaisons fusibles (verres, laitiers des hauts fourneaux, etc.).

## ALUMINATE DE CHAUX.

Lorsqu'on dissout dans l'eau 2 parties d'alun et qu'on y ajoute une dissolution aqueuse de 10 parties de potasse à l'alcool, le chlorure de calcium forme dans la liqueur un précipité blanc gélatineux d'aluminate de chaux qui retient la totalité de l'alumine.

Le silicate de chaux se combine avec le silicate d'alumine pour former le feldspath à base de chaux : $(CaO,SiO^3),(Al^2O^3,3SiO^3)$. On obtient un précipité qui contient les mêmes éléments que ce minéral, en versant du chlorure de calcium dans un mélange d'alun, de silicate de potasse et de potasse caustique en excès. La liqueur ne retient pas de traces d'alumine ou de silice. (PELOUZE.)

# MAGNÉSIUM.

Equivalent : Mg = 150,00.

M. Bussy a isolé le magnésium en suivant un procédé semblable à celui qu'avait employé M. Wœhler pour obtenir l'aluminium et le glucinium. Ce procédé consiste à chauffer dans un creuset de platine dont le couvercle est maintenu avec un fil de fer un mélange de chlorure de magnésium anhydre et de potassium. La réaction est vive ; il se forme du chlorure de potassium, et le magnésium est mis en liberté. On reprend la masse par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium et laisse le magnésium.

On peut aussi préparer le magnésium en décomposant par un courant électrique du chlorure de magnésium maintenu en fusion dans un creuset de porcelaine. La partie supérieure de ce creuset est séparée en deux compartiments par une cloison de porcelaine ; le couvercle est percé de deux trous dans lesquels on assujettit les deux pôles qui sont des charbons préparés comme ceux qu'on emploie pour les éléments de Bunsen. Le pôle négatif est dentelé de manière à retenir les globules de magnésium qui tendent à remonter à la surface de la matière en fusion. On sépare le creuset en deux compartiments afin d'éviter l'action du chlore qui se dégage au pôle positif sur le métal réduit au pôle négatif. Avec un petit nombre d'éléments de Bunsen on peut obtenir en peu de temps plusieurs grammes de magnésium. (M. Bunsen.)

Le magnésium possède un éclat métallique qui rappelle celui de l'argent ; sa densité est égale à 1,87 ; il est malléable, fusible à la température rouge.

Il est complétement inaltérable dans l'air sec, mais il s'oxyde lentement sous l'influence de l'air humide ; il brûle avec vivacité lorsqu'on le chauffe dans l'oxygène, et se convertit en oxyde de magnésium (magnésie). Le magnésium brûle aussi dans un courant de chlore et dans la vapeur de soufre. Il décompose lentement l'eau pure. Les acides étendus le dissolvent et dégagent de l'hydrogène.

Le magnésium s'enflamme au contact de l'acide chlorhydrique ; l'acide sulfurique concentré le dissout difficilement, même quand il est mêlé d'acide azotique fumant.

---

**MAGNÉSIE. MgO.**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mg. . . . . | 150,00 | . . . . . | 60,00 |
| O . . . . . | 100,00 | . . . . . | 40,00 |
| | 250,00 | | 100,00 |

Le magnésium ne se combine qu'en une seule proportion avec l'oxygène pour former un oxyde qui a pour formule MgO, et que l'on nomme *magnésie*.

On prépare cette base, à l'état d'hydrate, en précipitant un sel de magnésie par de la potasse en excès. En calcinant cet hydrate, on obtient la magnésie anhydre, qu'on peut préparer directement en décomposant par la chaleur l'azotate ou le carbonate de magnésie ; on reconnaît que la magnésie est *caustique* lorsqu'elle se dissout sans effervescence dans les acides.

La magnésie est pulvérulente, blanche, insipide, inodore, fixe, infusible et d'une densité de 2,3. 1 partie de magnésie se dissout dans 5142 parties d'eau à la température ordinaire, et dans 36 000 parties d'eau bouillante.

La magnésie est donc, comme la chaux, moins soluble à chaud qu'à froid. Elle sature bien les acides, possède une réaction faiblement alcaline et verdit le sirop de violettes. Lorsqu'on la met en contact avec l'eau, elle s'hydrate très lentement ; si on l'expose à l'air, elle absorbe à la fois l'acide carbonique et l'humidité. Son hydrate est représenté par la formule MgO,HO.

La magnésie est absolument fixe et infusible au feu de forge ; on peut cependant la fondre et même la volatiliser en réunissant l'action calorifique d'une forte lentille et celle d'une pile de 185 paires. (M. Despretz.)

Tous les sels de magnésie, excepté le citrate, ont une saveur amère ; cette propriété fait donner quelquefois à la magnésie le nom de *terre amère*.

Lorsqu'on précipite un sel de magnésie par la potasse, on obtient de la magnésie hydratée ; le même hydrate se trouve dans la nature cristallisé en paillettes blanches, et porte le nom de *brucite*.

La brucite exposée à l'air ne se carbonate pas, et se distingue sous ce rapport de l'hydrate de magnésie artificiel.

On a obtenu de la magnésie cristallisée en décomposant par la chaux le borate de magnésie porté à la température d'un four à porcelaine. Cette méthode, qui est une sorte de *précipitation par voie sèche*, permet de préparer à l'état cristallisé les protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, etc. (Ebelmen.)

La *périclase*, minéral qui contient environ 90 pour 100 de magnésie et 8 de protoxyde de fer, peut être considérée comme de la magnésie anhydre dans laquelle une partie de cette base a été remplacée par du protoxyde de fer. La périclase est d'un vert obscur ; elle est cristallisée en octaèdres réguliers.

### Usages de la magnésie.

La magnésie est employée en médecine pour saturer les acides qui se développent dans l'estomac pendant les mauvaises digestions ; elle sert aussi comme contre-poison dans les cas d'empoisonnement par les acides et même par l'acide arsénieux. La magnésie se combine directement avec l'acide arsénieux, et forme ainsi un composé insoluble ; elle ne doit pas être remplacée, comme contre-poison de l'acide arsénieux, par le carbonate de magnésie qui est sans action sur cet acide. (M. Bussy.)

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE MAGNÉSIE.

*Potasse.* — Précipité blanc d'hydrate de magnésie, insoluble dans un excès d'alcali ; la présence des substances organiques s'oppose quelquefois à cette précipitation.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc qui disparaît complétement dans un excès de sel ammoniacal. Les sels de magnésie ont une grande tendance à s'unir aux sels ammoniacaux pour former des sels doubles indécomposables par l'ammoniaque. Aussi, dans les sels neutres, la moitié seulement de la magnésie est précipitée par l'ammoniaque; l'acide du sel de magnésie décomposé forme un sel ammoniacal qui se combine avec le sel non encore décomposé; il se produit un sel double sur lequel l'ammoniaque n'a plus d'action. Ce sel prend naissance immédiatement dans une dissolution acide d'un sel de magnésie ; aussi l'ammoniaque ne donne aucun précipité dans une telle dissolution.

*Carbonate de potasse.* — Précipité blanc de carbonate de magnésie basique; ce précipité est soluble dans une liqueur qui contient un sel ammoniacal en excès; si la dissolution du sel de magnésie est acide, le précipité de carbonate de magnésie ne se forme que par l'ébullition.

*Bicarbonate de potasse.* — Pas de précipité à froid ; la dissolution se trouble par la chaleur.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Pas de précipité.

*Acide sulfurique, acide hydrofluosilicique, acide perchlorique, sulfures solubles, cyanoferrure de potassium.* — Pas de précipité.

*Phosphate de soude ammoniacal.* — Précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien, insoluble dans l'eau et dans un excès de sel ammoniacal.

*Acide oxalique.* — Pas de précipité.

Les sels de magnésie ont une saveur amère ; chauffés au chalumeau avec de l'azotate de cobalt, ils prennent une teinte rouge pâle.

Pour doser la magnésie, on la précipite à chaud par un excès de carbonate de potasse, on évapore la liqueur à sec et l'on reprend le résidu par

l'eau bouillante. Ce résidu, bien lavé et calciné, donne de la magnésie dont on détermine le poids.

La potasse caustique peut aussi être employée pour précipiter la magnésie.

Le phosphate de soude ammoniacal sert quelquefois à doser la magnésie. Ce sel double forme, dans les dissolutions de magnésie, un précipité cristallin, qu'on doit abandonner au repos dans un endroit chaud, pour le faire déposer plus facilement. Ce précipité, bien lavé et calciné, donne du phosphate de magnésie $(MgO)^2,PhO^5$, qui contient 36 pour 100 de magnésie.

---

### CHLORURE DE MAGNÉSIUM. MgCl.

| | | |
|---|---|---|
| Mg | 150,00 | 25,46 |
| Cl | 443,20 | 74,54 |
| | 593,20 | 100,00 |

On prépare le chlorure de magnésium par voie humide, en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide chlorhydrique; cette dissolution laisse déposer, par la concentration, des aiguilles incolores et déliquescentes de chlorure de magnésium hydraté MgCl,6HO. Ce sel se décompose à une température peu élevée, donne naissance à un dépôt de magnésie et à un dégagement d'acide chlorhydrique; toutefois, pour que cette décomposition soit complète, on doit chauffer à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau.

Pour obtenir du chlorure de magnésium anhydre, il faut ajouter à la dissolution aqueuse de chlorure de magnésium un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque : on forme ainsi une combinaison de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sel double n'est pas décomposé par l'évaporation ; lorsqu'on le calcine au rouge dans un creuset, il laisse pour résidu du chlorure de magnésium anhydre qui se présente sous la forme de lamelles blanches et micacées, comme le blanc de baleine. Lorsqu'on veut obtenir un produit pur, il faut avoir soin de dessécher complétement le sel double en pulvérisant de nouveau la masse chauffée presque jusqu'au rouge et la chauffant de nouveau. De plus, on doit opérer dans un vase de platine, autrement le chlorure de magnésium pourrait contenir du chlorure d'aluminium ou de silicium.

On peut aussi préparer le chlorure de magnésium anhydre en décomposant la magnésie par le chlore sous l'influence de la chaleur, ou en chauffant au rouge un mélange intime d'une partie de magnésie et de deux parties de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlorure de magnésium existe en quantité très considérable dans les eaux mères des marais salants, dont on a retiré le sulfate de soude

par l'action du froid. On a proposé d'utiliser ces eaux mères en les évaporant à sec et en les calcinant pour en retirer l'acide chlorhydrique. (Pelouze). Ce procédé peut devenir utile dans certaines localités où l'acide chlorhydrique est rare.

Le chlorure de magnésium forme avec le sel marin un chlorure double qui a pour formule : $(MgCl)^2,NaCl,2HO$. (M. Poggiale.)

### BROMURE DE MAGNÉSIUM. MgBr.

Le bromure de magnésium est un sel déliquescent, qui peut cristalliser avec 6 équivalents d'eau. Quand on évapore sa dissolution, elle se décompose comme celle du chlorure de magnésium ; elle dégage de l'acide bromhydrique, et laisse un résidu de magnésie.

Le bromure de magnésium se rencontre dans les eaux mères des salines, en même temps que le chlorure et l'iodure.

Le bromure de magnésium forme avec le bromure de potassium un sel double qui cristallise en prismes droits, et qui a pour formule : $KBr,MgBr,6HO$.

### IODURE DE MAGNÉSIUM. MgI.

Ce composé est tout à fait analogue aux deux précédents ; sa dissolution, soumise à l'action de la chaleur, se décompose en acide iodhydrique et en magnésie.

---

### SULFURE DE MAGNÉSIUM. MgS.

| | | |
|---|---|---|
| Mg. . . . . | 150,00 . . . . . | 42,85 |
| S. . . . . | 200,00 . . . . . | 57,15 |
| | 350,00 | 100,00 |

Le soufre, chauffé avec la magnésie, distille sans produire de sulfure de magnésium. Les sulfures alcalins ne forment pas de précipité dans les sels de magnésie ; mais si l'on traite le sulfate de magnésie par le sulfure de baryum, il se fait un précipité de sulfate de baryte et la liqueur retient en dissolution du sulfure de magnésium.

On obtient le sulfure de magnésium en faisant passer un excès d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension de l'hydrate de magnésie : il se produit une dissolution de sulfhydrate de sulfure de magnésium, qui se décompose par l'ébullition en acide sulfhydrique et en une masse blanche, gélatineuse, qui constitue le sulfure de magnésium. (Berzelius.)

On produit avec facilité le sulfure de magnésium en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de la magnésie chauffée au rouge. (Frémy.)

Ce composé est sans usages. Il forme des sulfosels avec le sulfure de carbone, le trisulfure et le pentasulfure d'arsenic.

Le sulfure de magnésium se décompose par l'action prolongée de l'eau en acide sulfhydrique et en magnésie ; en admettant la présence de ce sulfure dans les terrains d'où sortent des sources sulfureuses, on peut expliquer ainsi l'existence de l'acide sulfhydrique dans ces eaux.

---

### AZOTATE DE MAGNÉSIE. $MgO,AzO^5$

| | | |
|---|---|---|
| MgO. . . . . | 250,00 . . . . . | 27,02 |
| $AzO^5$. . . . . | 675,00 . . . . . | 72,98 |
| | 925,00 | 100,00 |

Ce sel existe dans les eaux mères du salpêtre impur ; on peut l'obtenir en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide azotique : il cristallise en prismes rhomboïdaux qui sont déliquescents et qui contiennent 6 équivalents d'eau ; il se dissout dans l'alcool à 85°, et peut même se combiner avec ce liquide.

L'azotate de magnésie est décomposé par la chaleur comme tous les azotates ; à 100°, il commence déjà à laisser dégager de l'acide azotique ; quand on le maintient longtemps à 250°, il se change en un sel basique $(MgO)^2,AzO^5,4HO$. Au-dessous du rouge sombre, il se décompose complétement et laisse un résidu de magnésie pure.

---

### SULFATE DE MAGNÉSIE. $MgO,SO^3$.

| | | |
|---|---|---|
| MgO. . . . . | 250,00 . . . . . | 33,33 |
| $SO^3$ . . . . . | 500,00 . . . . . | 66,67 |
| | 750,00 | 100,00 |

Le sulfate de magnésie est incolore, d'une saveur amère et salée.

100 parties d'eau dissolvent 32,76 de sulfate de magnésie à la température de 14°,5 et 72 parties à 97°.

Le sulfate de magnésie prend différentes quantités d'eau de cristallisation ; en faisant varier la température à laquelle il cristallise, ou en chauffant légèrement des cristaux de ce sel obtenus à froid, on peut produire des hydrates qui contiennent 1, 2, 5, 6, 7 et 12 équivalents d'eau de cristallisation. Le sulfate de magnésie qui cristallise à 15° contient ordinairement 7 équivalents d'eau ; ses cristaux sont des prismes rectangulaires à 4 pans ; le sel qui se dépose entre 25 et 30° appartient à un autre système cristallin, et contient 6 équivalents d'eau ; le sulfate de magnésie à 6 équivalents d'eau peut aussi être obtenu en chauffant légèrement le sulfate ordinaire.

Le sulfate de magnésie $MgO,SO^3,7HO$, soumis à une dessiccation dans le vide, donne un autre hydrate $4(MgO,SO^3),7HO$, qui absorbe de l'eau quand on l'abandonne au contact de l'air et produit ainsi les deux hydrates suivants : $4(MgO,SO^3),9HO$ ; $2(MgO,SO^3),5HO$. (M. Jacquelain.)

Lorsqu'on soumet le sulfate de magnésie à l'action de la chaleur, il subit successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, et se décompose ensuite à une température élevée ; quand on le calcine avec un grand excès de charbon, il laisse un résidu de magnésie qui ne contient pas de sulfure.

Le sulfate de magnésie s'effleurit lorsqu'on l'abandonne à l'air.

Le sulfate de magnésie est décomposé par le sel marin, en présence de l'eau et sous l'influence d'une basse température, en sulfate de soude et en chlorure de magnésium. C'est cette réaction importante qui permet aujourd'hui de retirer du sulfate de soude des eaux mères des marais salants.

Le sulfate de magnésie se combine avec plusieurs autres sulfates, et principalement avec les sulfates de potasse et de soude; les sels ainsi formés ont pour formules : $(MgO,SO^3),(KO,SO^3)$ — $(MgO,SO^3,(NaO.SO^3)$.

**État naturel.**

Le sulfate de magnésie existe en dissolution dans les eaux de certaines sources, à Epsom en Angleterre, à Sedlitz en Bohême, etc.; on le nomme souvent *sel d'Epsom, sel de Sedlitz.*

On explique la formation naturelle de ce sel en admettant que des eaux, en passant sur du sulfate de chaux, dissolvent une certaine quantité de ce sulfate qui agit ensuite sur le carbonate de magnésie contenu dans la dolomie, et produit du sulfate de magnésie et du carbonate de chaux :

$$CaO,SO^3 + MgO,CO^2 = MgO,SO^3 + CaO,CO^2.$$

Cette explication peut être vérifiée par une expérience directe : une eau saturée de sulfate de chaux que l'on fait passer plusieurs fois sur une couche de calcaire magnésien pulvérisé se charge de sulfate de magnésie, et dépose du carbonate de chaux. Mais une réaction inverse a lieu quand on chauffe du carbonate de chaux avec une dissolution de sulfate de magnésie, dans un tube scellé aux deux bouts, à une température de 200° ; il se produit du sulfate de chaux et du carbonate de magnésie. Certains dépôts naturels de carbonate de magnésie ont pu être formés dans des circonstances analogues.

Le sulfate de magnésie se rencontre dans plusieurs localités, et notamment à Fiton (Aude), sous la forme de masses fibreuses encaissées dans du gypse. Certains échantillons de ce minéral sont formés de fibres soyeuses comme l'amiante.

**Préparation.**

Le sulfate de magnésie peut être obtenu en grand, en traitant la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie) par l'acide sulfurique ; il se forme du sulfate de chaux presque insoluble et du sulfate de magnésie soluble : ce dernier sel est purifié ensuite par cristallisation.

On peut encore préparer le sulfate de magnésie en grillant des schistes magnésiens et pyriteux. On porte la masse à une température assez élevée pour décomposer les sulfates de fer et de cuivre qui se forment pendant le grillage, et les transformer en oxydes insolubles ; en reprenant le résidu par l'eau, on dissout le sulfate de magnésie.

Le sulfate de magnésie est employé en médecine comme purgatif, à la dose de 30 à 50 grammes.

---

**CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIE.** $MgO,CO^2$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| MgO. . . . . | 250,00 | . . . . . | 47,62 |
| $CO^2$. . . . . | 275,00 | . . . . . | 52,38 |
| | 525,00 | | 100,00 |

On trouve ce sel dans la nature à l'état amorphe, et quelquefois cristallisé en rhomboèdres : il porte le nom de *giobertite*. Il est anhydre et presque toujours mélangé de *magnésite* (silicate de magnésie). On rencontre aussi dans la nature un carbonate de magnésie hydraté.

Lorsqu'on abandonne dans un vase fermé une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique, l'excès de cet acide se dégage lentement, et il se dépose de beaux prismes hexaèdres, transparents, qui ont pour formule : $MgO,CO^2,3HO$. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et résistent à l'action de l'eau bouillante.

Si la dissolution de bicarbonate de magnésie se décompose spontanément à une température très basse, les cristaux qui se déposent sont représentés par $MgO,CO^2,5HO$. Ils sont beaucoup plus altérables que les précédents. Ils s'effleurissent à l'air, et commencent à perdre de l'acide carbonique à 70°. L'eau bouillante les transforme rapidement en une poudre grenue $(MgO)^5,(CO^2)^4,5HO$, qui, en perdant de nouveau de l'acide carbonique par l'action prolongée de l'eau et de la chaleur, devient $(MgO)^4,(CO^2)^3,4HO$ (magnésie blanche).

Enfin, lorsqu'on évapore à chaud, dans un courant continu d'acide carbonique, la dissolution de bicarbonate de magnésie, elle laisse déposer des cristaux de carbonate neutre et anhydre, qui ont la forme de l'aragonite.

On obtient aussi du carbonate neutre et anhydre, cristallisé en rhomboèdres, lorsqu'on maintient à 150° une dissolution de bicarbonate de

magnésie contenue dans un vase très résistant, fermé par un bouchon poreux qui laisse échapper lentement l'acide carbonique. (M. de Sénarmont.)

On a préparé également du carbonate de magnésie anhydre en décomposant le carbonate de chaux par le chlorure de magnésium (M. Marignac), ou le carbonate de soude par le sulfate de magnésie dans un tube fermé aux deux bouts et chauffé à 160° (M. de Sénarmont).

Quand on fait digérer du chlorure de magnésium avec un excès de bicarbonate de potasse, on obtient un sel double cristallisé en prismes rhomboïdaux très obliques, dont la composition est représentée par $(KO,2CO^2),(MgO,CO^2)^2,9HO$.

On produit un autre carbonate double $(KO,CO^2),(MgO,CO^2),4HO$ en maintenant à la température de 60 à 70°, pendant douze à quinze heures, un mélange de magnésie blanche et de bicarbonate de potasse.

Quand on remplace dans la préparation précédente le bicarbonate de potasse par le bicarbonate de soude, il se forme des cristaux rhomboédriques qui ne contiennent pas d'eau et qu'on peut représenter par $(NaO,CO^2),(MgO,CO^2)$. (M. H. Deville.)

Enfin, le carbonate de magnésie peut aussi former avec le carbonate d'ammoniaque un sel double ayant pour formule :

$$(AzH^3,HO,CO^2),(MgO,CO^2),4HO.$$ (M. Favre.)

---

### CARBONATE DE MAGNÉSIE BASIQUE. $(MgO)^4,(CO^2)^3,4HO$.
### (MAGNÉSIE BLANCHE DES PHARMACIES.)

| | | |
|---|---|---|
| $4MgO$ | 1000,00 | 43,95 |
| $3CO^2$ | 825,00 | 36,27 |
| $4HO$ | 450,00 | 19,78 |
| | 2275,00 | 100,00 |

Ce sel, appelé souvent *magnésie blanche*, se prépare en faisant bouillir une dissolution d'un sel de magnésie, et particulièrement du sulfate, avec un léger excès de carbonate de potasse; il se dégage de l'acide carbonique, et toute la magnésie se précipite à l'état de sel basique. Si cette double décomposition se faisait à froid, il resterait dans la liqueur une quantité très notable de magnésie à l'état de bicarbonate.

La magnésie blanche est préparée en grand pour les besoins de la médecine. Après l'avoir lavée, on l'introduit dans des moules de bois, où on la fait sécher : c'est ordinairement sous la forme de gros pains rectangulaires qu'on la trouve dans les pharmacies.

En Bohême et en Angleterre, on prépare la magnésie blanche en précipitant par un carbonate alcalin les eaux de source qui contiennent du sulfate de magnésie.

On pourrait obtenir à très peu de frais des quantités considérables de

carbonate de magnésie, en précipitant par le carbonate de soude artificiel les eaux mères des marais salants : les eaux mères des salines du Languedoc et de la Provence fournissent ainsi le quart environ de leur propre poids de sous-carbonate de magnésie. Il serait à désirer que l'on pût trouver un nouvel emploi de la magnésie ; car cette base existe en quantités inépuisables à l'état de chlorure et de sulfate dans les eaux mères des salines.

La magnésie blanche est plus soluble à froid qu'à 100°. Il faut 2 500 parties d'eau à 18°, et 9000 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de sous-carbonate de magnésie. (M. Fife.)

On considère généralement la magnésie blanche des pharmacies comme formée de 3 équivalents d'acide carbonique, 4 équivalents de magnésie et 4 équivalents d'eau. On peut l'assimiler à un sel double, dans lequel 1 équivalent d'eau remplirait le rôle de 1 équivalent d'acide, et lui donner pour formule : $(MgO,CO^2)^3,(MgO,HO),3HO$ (Berzelius). Ce sel ne paraît pas s'altérer par une ébullition prolongée avec l'eau.

Le précipité obtenu en versant à froid un carbonate soluble dans un sel magnésien a pour composition : $(MgO)^5,(CO^2)^4,10HO$ ; chauffé vers 100° avec de l'eau privée d'acide carbonique, il perd d'abord 5 équivalents d'eau, et devient identique avec le produit de l'action de l'eau sur le carbonate de magnésie neutre. Par une ébullition prolongée avec l'eau ce sel se change en magnésie blanche ordinaire.

Il existe encore un autre carbonate de magnésie basique : $(MgO,CO^2)^2$, $(MgO,HO),2HO$, que l'on obtient en faisant bouillir un sel de magnésie avec un grand excès de carbonate de soude ; ce carbonate retient ordinairement en combinaison une petite quantité de carbonate de soude. (M. Fritzsche.)

### DOLOMIE.

Le carbonate neutre de magnésie se combine avec le carbonate de chaux, et forme un sel double très répandu dans la nature, qui est connu des minéralogistes sous le nom de *dolomie*. La dolomie cristallise sous la même forme que le carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie s'unissent en toutes proportions : aussi la dolomie présente-t-elle de grandes variations dans sa composition ; cependant elle est ordinairement formée d'équivalents égaux de carbonate de magnésie et de carbonate de chaux.

Certaines variétés de dolomie mêlées de silicates peuvent être employées pour fabriquer la chaux hydraulique.

### PHOSPHATES DE MAGNÉSIE.

Le phosphate neutre de magnésie s'obtient, soit en versant goutte à goutte une dissolution d'acide phosphorique dans de l'acétate de magné-

sie, soit en mêlant des dissolutions chaudes et concentrées de phosphate de soude et de sulfate de magnésie. Ce sel se dépose, pendant le refroidissement, en aiguilles hexagonales, qui ont pour composition : $(MgO)^2,HO,PhO^5,14HO$. Ces cristaux perdent 8 équivalents d'eau à 100° et 14 équivalents à 175°. Le dernier équivalent d'eau ne se dégage qu'au moment où ce sel subit une modification isomérique, et passe à l'état de pyrophosphate.

Le phosphate de magnésie est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans les acides faibles. L'action prolongée de l'eau bouillante le change en acide phosphorique libre et en un phosphate basique qui a pour formule : $(MgO)^3,PhO^5,7HO$.

**État naturel.**

Le phosphate de magnésie se rencontre dans les os des animaux mélangé avec le phosphate de chaux, et dans les semences des diverses espèces de graminées.

Un minéral très rare, appelé *wagnérite*, est formé d'équivalents égaux de phosphate de magnésie et de fluorure de magnésium ; il est d'un jaune de topaze et cristallise en prismes rhomboïdaux obliques.

---

### PHOSPHATE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.
### (PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.) $AzH^3,HO,(MgO)^2,PhO^5,12HO$.

| | | |
|---|---|---|
| $AzH^3$ | 212,50 | 6,91 |
| $2MgO$ | 500,00 | 16,26 |
| $PhO^5$ | 900,00 | 29,13 |
| $13HO$ | 1462,50 | 47,70 |
| | 3075,00 | 100,00 |

On prépare ce sel en traitant un sel de magnésie par un phosphate soluble auquel on ajoute de l'ammoniaque libre ou un sel ammoniacal. Il est blanc, grenu, légèrement soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une eau qui tient des sels en dissolution. Exposé à une température rouge, il devient subitement incandescent, se décompose et laisse pour résidu du pyrophosphate de magnésie qui contient 36,6 pour 100 de magnésie, et qui a pour composition : $(MgO)^2,PhO^5$.

Le phosphate ammoniaco-magnésien sert à reconnaître et à doser la magnésie.

**État naturel.**

Le phosphate ammoniaco-magnésien existe dans le blé, dans l'urine humaine putréfiée, dans les calculs urinaires du cochon et dans quelques autres concrétions, particulièrement dans celles du cœcum du cheval.

L'urine mêlée avec une dissolution de chlorure de magnésium et abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, laisse déposer environ

7 pour 100 de son poids de phosphate ammoniaco-magnésien. (M Boussingault.)

### ARSÉNIATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET DE MAGNÉSIE.

$AzH^3,HO,(MgO)^2,AsO^5,12HO$.

Ce sel se prépare en versant un sel de magnésie soluble dans une dissolution d'acide arsénique rendue préalablement ammoniacale. Il se dépose au bout de quelques instants de petits cristaux qui exigent plus de 6000 parties d'eau pour se dissoudre, et qui ont pour formule: $AzH^3,HO,(MgO)^2,AsO^5,12HO$.

On a proposé l'emploi de l'arséniate ammoniaco-magnésien pour analyser les mélanges d'acides arsénique et arsénieux. Ce dernier acide ne forme pas, en effet, de sel double avec l'ammoniaque et la magnésie. (M. Levol.)

Lorsqu'on calcine au rouge l'arséniate ammoniaco-magnésien, en le tenant à l'abri des gaz qui pourraient le réduire, il laisse pour résidu 55,74 pour 100 d'arséniate de magnésie $(MgO)^2,AsO^5$ représentant 41,02 d'acide arsénique.

### BORATES DE MAGNÉSIE.

L'acide borique se combine avec la magnésie en plusieurs proportions.

Nous signalerons d'abord deux borates de magnésie avec excès d'acide que l'on obtient en faisant bouillir de la magnésie blanche avec un excès d'acide borique; ces sels ont pour formules $MgO,(BO^3)^6,18HO$ et $MgO,(BO^3)^3,8HO$.

Un borate tribasique $(MgO)^3,BO^3$ peut être obtenu en maintenant à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de magnésie et d'acide borique en excès. L'acide en excès se volatilise peu à peu et abandonne des cristaux radiés, d'un aspect nacré, très difficilement fusibles, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides; la composition de ces cristaux peut être représentée par $(MgO)^3,BO^3$.

Ce borate de magnésie se combine par voie sèche avec les sesqui-oxydes de fer et de chrôme et forme deux composés cristallisés qui peuvent être représentés par : $3Fe^2O^3,(3MgO,BO^3)^2$ et $3Cr^2O^3,(3MgO,BO^3)^2$.

(Ebelmen.)

On connaît en minéralogie un borate de magnésie nommé *boracite*, qui a pour formule: $(MgO)^3,(BO^3)^4$; ce corps cristallise en cubes ou sous des formes qui dérivent du cube; il est anhydre; sous l'influence de la chaleur, il entre en fusion et devient électrique.

Le borate de magnésie peut former, avec le biborate de soude (borax), un sel double, qui a pour formule : $(MgO,2BO^3),(NaO,2BO^3),30HO$.

Il existe dans la nature un borate double de magnésie et de chaux, que l'on nomme *hydro-boracite*, qui a pour formule : $(MgO,CaO)^3,(BO^3)^4,9HO$.

### SILICATES DE MAGNÉSIE.

La silice et la magnésie peuvent se combiner entre elles en plusieurs proportions. On rencontre dans la nature un grand nombre de silicates de magnésie.

Le silicate de magnésie $(MgO,SiO^3)^5,2HO$, porte le nom de *stéatite ;* la *magnésite* ou *écume de mer* est aussi un silicate de magnésie hydraté : $MgO,SiO^3,2HO$.

Le minéral connu sous le nom de *picrosmine* a pour formule : $(MgO)^6,(SiO^3)^4,3HO$.

Le *péridot* est représenté par $(MgO)^3,SiO^3$. Dans ce minéral, une partie de la magnésie est souvent remplacée par du protoxyde de fer, qui communique alors au silicate une teinte verte.

On peut obtenir artificiellement le péridot en chauffant pendant longtemps, à une haute température, un mélange de $4^{gr.},50$ de silice, $6^{gr.},15$ de magnésie et 6 grammes d'acide borique. Il se forme ainsi des cristaux identiques avec ceux du péridot naturel. En opérant sur un mélange contenant deux fois plus de silice, on obtient un sesquisilicate cristallisé $3MgO,2SiO^3$, qu'on ne trouve pas dans la nature à l'état de pureté, mais qui constitue les différentes variétés de pyroxène et d'amphibole lorsqu'une partie de la magnésie est remplacée par la chaux ou les protoxydes de fer et de manganèse. (EBELMEN.)

La *serpentine* peut être considérée comme une combinaison de silicate de magnésie basique et de magnésie hydratée; elle a pour formule : $2[(MgO)^3,(SiO^3)^2]$, $3(MgO,2HO)$. Dans la serpentine, une partie de la magnésie peut être remplacée par du protoxyde de fer.

On connaît encore un grand nombre de minéraux qui sont formés de silice et de magnésie anhydre ou hydratée : tels sont le *talc*, la *métaxite*, etc.

Le silicate de chaux peut se combiner avec le silicate de magnésie pour former deux minéraux très remarquables, qui sont : le *pyroxène* ou *augite* $[(CaO)^3,(SiO^3)^2],[(MgO)^3,(SiO^3)^2]$ et l'*amphibole* $[CaO,SiO^3],[(MgO)^3,(SiO^3)^2]$ ; dans ces minéraux la magnésie est souvent remplacée par du protoxyde de fer, qui leur donne une couleur verte ou noire. Quelques minéralogistes considèrent le pyroxène et l'amphibole comme isomériques, et les réunissent en une seule espèce sous le nom d'*ouralite*. On trouve souvent de beaux cristaux de pyroxène dans les scories des hauts fourneaux.

Les minéraux qu'on désigne sous le nom de *micas à un axe* peuvent être considérés comme des silicates multiples à bases de potasse, de magnésie, d'alumine et d'oxydes de fer. Les *micas à deux axes* ne contiennent pas de magnésie, mais ils renferment souvent de la lithine et des fluorures.

# ALUMINIUM.

ÉQUIVALENT : Al = 170,90.

L'aluminium est ordinairement grisâtre ; il devient blanc comme l'étain lorsqu'on le frotte avec un brunissoir. Sa densité est 2,6. Il ne fond pas à la température de la fusion de la fonte ; il est ductile, inoxydable à l'air à la température ordinaire; mais lorsqu'on le fait chauffer au rouge dans du gaz oxygène pur, il brûle avec un vif éclat, et se transforme en oxyde d'aluminium (alumine). La chaleur dégagée par cette combustion est assez élevée pour faire entrer en fusion l'alumine, qui est cependant un des corps les plus réfractaires que l'on connaisse.

L'eau bouillante n'agit que lentement sur l'aluminium. En présence des acides étendus, l'aluminium dégage de l'hydrogène et donne naissance à des sels d'alumine.

Les alcalis peuvent aussi déterminer l'oxydation de l'aluminium ; ce métal se dissout dans les alcalis hydratés, en dégageant de l'hydrogène, et produit de l'alumine qui forme des aluminates alcalins.

Les deux réactions précédentes sont dues à ce que l'alumine se comporte comme une base en présence des acides énergiques et comme un acide en présence des bases fortes.

L'aluminium ne précipite pas les dissolutions des sels de plomb. (M. Wœhler.)

L'aluminium est attirable à l'aimant. (M. Poggendorff.)

### Préparation.

L'aluminium a été isolé par M. Wœhler, en décomposant le chlorure d'aluminium anhydre par le potassium ; il se forme dans cette réaction du chlorure de potassium et de l'aluminium. On reprend la masse par l'eau froide, qui dissout le chlorure de potassium et laisse l'aluminium

On introduit dans un petit creuset de platine 1 ou 2 grammes de potassium bien sec ; ce creuset est placé dans un autre creuset plus grand, également de platine, où l'on met du chlorure d'aluminium anhydre. On recouvre le grand creuset de son couvercle, que l'on fixe au moyen d'un fil de fer, et l'on chauffe avec précaution. Le potassium donne alors des vapeurs qui décomposent lentement le chlorure d'aluminium ; la réaction est beaucoup moins vive que lorsqu'on chauffe ensemble le potassium et le chlorure d'aluminium, et l'on évite ainsi la projection de matière et la détonation qui ont souvent lieu quand on opère directement sur un mélange de ces deux corps.

Dans la préparation de l'aluminium, il faut se garder d'employer un excès de potassium ; car, après la réaction, le potassium, en présence de

l'eau, produirait de la potasse qui déterminerait l'oxydation de l'aluminium en formant de l'aluminate de potasse.

---

### OXYDE D'ALUMINIUM (ALUMINE). $Al^2O^3$.

ALUMINE ANHYDRE.

| | | |
|---|---|---|
| $Al^2$ | 341,80 | 53,25 |
| $O^3$ | 300,00 | 46,75 |
| | 641,80 | 100,00 |

L'alumine est blanche, pulvérulente, happant à la langue; elle est infusible aux températures les plus élevées que l'on puisse produire dans les fourneaux; elle entre en fusion au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène et devient alors très fluide : elle ne peut pas, comme la silice, être étirée en fils. En la fondant avec des traces de chromate de potasse on a obtenu des *rubis artificiels.* (M. Gaudin.)

L'alumine est indécomposable par la chaleur.

L'alumine est insoluble dans l'eau et se dissout dans les acides lorsqu'elle n'a pas été calcinée : mais si on la soumet à l'action d'une température élevée, elle ne se dissout plus que très difficilement dans les acides.

L'alumine est complétement soluble dans la potasse et la soude.

Lorsqu'on la chauffe avec de l'azotate de cobalt, elle forme un composé d'un beau bleu. Cette propriété est caractéristique pour l'alumine.

Elle est indécomposable par le chlore et par les autres métalloïdes.

L'alumine exposée à l'air n'absorbe pas l'acide carbonique; on ne connaît pas jusqu'à présent de carbonate d'alumine ou du moins les combinaisons de l'alumine avec l'acide carbonique sont très instables. L'alumine peut se dissoudre en petite quantité dans une eau chargée d'acide carbonique. (Th. de Saussure.)

#### Analyse.

On détermine la composition de l'alumine en brûlant un poids connu d'aluminium dans de l'oxygène pur.

Quoiqu'il n'existe qu'un degré de combinaison de l'aluminium avec l'oxygène, on représente l'alumine par la formule $Al^2O^3$, parce que cette base est isomorphe avec la plupart des oxydes dont l'équivalent est représenté par 2 équivalents de métal et 3 équivalents d'oxygène.

Ainsi l'alumine cristallise comme le peroxyde de fer et le sesquioxyde de chrôme qui ont pour formules $Fe^2O^3$ — $Cr^2O^3$, et de plus ces oxydes peuvent se remplacer mutuellement dans les différentes combinaisons salines sans altérer la forme cristalline des sels. On connaît en

effet un sulfate double d'alumine et de potasse qui porte le nom d'*alun*, et qui a pour formule : $(KO,SO^3),(Al^2O^3,(SO^3)^3),24HO$. Ce sel cristallise en cubes ou en octaèdres. Le peroxyde de fer et l'oxyde de chrôme forment aussi des aluns qui cristallisent exactement comme l'alun d'alumine, et qui ont pour formules : $(KO,SO^3),(Fe^2O^3,(SO^3)^3),24HO$ — $(KO,SO^3),(Cr^2O^3,(SO^3)^3),24HO$.

### État naturel.

L'alumine existe en grandes quantités dans la nature; on la trouve dans les argiles, les marnes, le feldspath, le mica, etc., et dans un grand nombre d'autres minéraux.

Lorsque l'alumine est pure et cristallisée, on lui donne le nom de *corindon*. Le corindon est la substance la plus dure que l'on connaisse après le diamant. Sa densité est 3,97. Il cristallise en dodécaèdres à triangles isocèles, ou en prismes hexaèdres.

Le corindon est appelé *corindon hyalin* ou *saphir blanc*, lorsqu'il est incolore. Si le corindon est coloré en rouge, il porte le nom de *rubis oriental ;* s'il est bleu, on le nomme *saphir ;* s'il est vert, il constitue l'*émeraude orientale*. Lorsqu'il est jaune, on le nomme *topaze orientale ; améthyste orientale*, s'il est violet. Sous ces différentes variétés, le corindon constitue des pierres précieuses, dont la valeur est souvent comparable à celle du diamant.

L'*émeri* est un corindon qui contient une assez grande quantité de fer ; on l'emploie pour tailler les agates, polir les glaces, les métaux, etc.

### Préparation.

Pour préparer l'alumine pure par voie sèche, on calcine au rouge l'alun ammoniacal, qui a pour formule : $(AzH^3,HO,SO^3),(Al^2O^3,(SO^3)^3),24HO$. Tous les éléments qui entrent dans ce sel se dégagent par la chaleur, et l'alumine reste parfaitement pure. (Gay-Lussac.)

On obtient de l'alumine cristallisée, dont les propriétés sont les mêmes que celles du corindon, en maintenant à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de 1 partie d'alumine et de 3 à 4 parties de borax. Le borax se volatilise peu à peu et abandonne des cristaux qui sont colorés en rouge comme le rubis oriental, si l'on ajoute au mélange une petite quantité de chromate de potasse.

Lorsqu'on prépare l'alumine cristallisée au moyen du borax, on obtient en même temps un borate d'alumine cristallisé en aiguilles allongées $(Al^2O^3)^3,BO^3$ ; mais si l'on ajoute au mélange une quantité de silice égale aux 2/5 environ du poids de l'alumine, il ne se forme plus de borate d'alumine, et la masse, devenant plus fusible, abandonne de l'alumine sous forme de larges lames hexagonales. On arrive au même résultat en remplaçant la silice par les carbonates de soude, de baryte ou de chaux.

En opérant sur un mélange d'oxyde de manganèse, d'alumine et d'acide borique, on obtient des lames translucides d'un brun violacé qui contiennent beaucoup d'oxyde de manganèse et d'acide borique, qu'on peut leur enlever en les traitant par l'acide chlorhydrique concentré ; les cristaux bruns deviennent ainsi roses et transparents, et n'ont point changé de forme ; ce sont des cristaux d'alumine colorés par une petite quantité d'oxyde de manganèse. On voit donc que l'alumine cristallisant au milieu du borate de manganèse en fusion se laisse pénétrer par ce corps comme un tissu par une matière colorante. Les phénomènes de ce genre sont assez fréquents dans le règne minéral : ainsi la *chaux carbonatée quartzifère* est du carbonate de chaux cristallisé qui a été pénétré par du quartz sans changer de forme.

Les cristaux roses de la préparation précédente sont mélangés de petits cristaux octaédriques d'un brun violacé, qui sont de l'aluminate de protoxyde de manganèse. (Ebelmen.)

### HYDRATE D'ALUMINE.

On obtient l'alumine hydratée en précipitant un sel d'alumine par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate d'ammoniaque. Il se forme un précipité gélatineux, qui est presque insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. Cependant l'alumine hydratée est très légèrement soluble dans l'eau, et il ne se forme pas de précipité lorsqu'un sel d'alumine très étendu est traité par un grand excès d'ammoniaque. (MM. Malaguti et Durocher.)

L'hydrate d'alumine obtenu par précipitation retient fortement l'eau et ne l'abandonne complétement qu'au rouge vif.

L'alumine anhydre ne se combine pas directement avec l'eau.

L'alumine peut condenser une grande quantité d'humidité, et son poids augmente alors de 15 pour 100. L'agriculture tire un grand parti de cette propriété ; c'est l'alumine, en effet, qui, se trouvant en quantité variable dans les différents terrains, leur conserve l'humidité qui est utile à la végétation.

L'hydrate d'alumine peut se combiner avec la plupart des matières colorantes, et donner naissance à des composés insolubles qui portent le nom de *laques*. Si l'on mêle une dissolution d'un sel d'alumine avec une décoction de bois de Brésil, par exemple, et qu'on précipite l'alumine par un alcali, la matière colorante forme avec cette base un composé insoluble, et la liqueur se trouve complétement décolorée. Cette propriété s'étend aux sels d'alumine, qui sont employés en teinture pour fixer les matières colorantes sur les étoffes, et qui portent le nom de *mordants*.

#### Etat naturel.

Il existe des hydrates d'alumine naturels. On donne le nom de *gibsite*

à l'hydrate qui a pour formule : $Al^2O^3,3HO$. Le *diaspore*, qui a été trouvé en Sibérie, l'*hydrargilite*, sont aussi des hydrates d'alumine. Le diaspore a pour propriété caractéristique de se réduire en poussière lorsqu'on le chauffe fortement au chalumeau.

On obtient de l'hydrate d'alumine cristallisé semblable à la gibsite en abandonnant à elle-même, dans un flacon contenant de l'acide car bonique, une dissolution d'alumine dans la potasse. (M. de Bonsdorff.)

### ALUMINATE DE POTASSE. $KO,Al^2O^3$.

L'alumine paraît jouer dans quelques circonstances le rôle d'acide; elle se dissout dans la potasse et la soude.

On produit de l'aluminate de potasse cristallisé en soumettant à une évaporation lente une dissolution d'alumine dans la potasse. Il se dépose des cristaux blancs grenus, dont la saveur est sucrée et la réaction fortement alcaline. L'aluminate de potasse a pour formule : $KO,Al^2O^3$. (Fremy.)

### ALUMINATE DE MAGNÉSIE.

L'alumine se combine avec la magnésie; on connaît un minéral très dur, cristallisé en octaèdres, auquel on a donné le nom de *spinelle*, qui a pour formule : $MgO,Al^2O^3$. Le *spinelle rouge*, ou *rubis spinelle*, est coloré par une petite quantité d'oxyde de chrôme ; le *spinelle bleu* renferme des traces d'oxyde de cobalt, et le *spinelle noir* de l'oxyde de fer. Ces trois variétés, ainsi que le spinelle incolore, ont été reproduites en dissolvant dans l'acide borique, à la haute température d'un four à porcelaine, un mélange d'alumine, de magnésie et de différents oxydes métalliques, dans les proportions qui constituent le spinelle ; l'acide borique se vaporise lentement et laisse déposer de petits cristaux identiques avec ceux du spinelle.

La même méthode a permis de préparer plusieurs autres aluminates cristallisés en octaèdres, dont quelques uns n'existent pas dans la nature.

(Ebelmen.)

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ALUMINE.

*Potasse.* — Précipité blanc, gélatineux, d'alumine hydratée, soluble dans un excès de précipitant.

*Ammoniaque.* — Précipité d'alumine, insoluble ou à peine soluble dans un excès d'ammoniaque : l'ammoniaque ne forme pas de précipité dans les dissolutions très étendues des sels d'alumine.

*Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque.* — Précipité blanc d'alumine, insoluble dans un excès de précipitant ; ce précipité est accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

*Sulfate de potasse.* — Ce réactif donne, avec le sulfate d'alumine, un précipité cristallin d'alun. Le précipité se dépose rapidement lorsqu'on agite la liqueur.

*Sulfate d'ammoniaque.* — Ce sel forme, avec le sulfate d'alumine, un précipité cristallin d'alun ammoniacal.

*Sulfures solubles.* — Précipité blanc d'alumine, accompagné d'un dégagement d'acide sulfhydrique.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps.

Les sels d'alumine ont tous une réaction acide ; leur saveur est astringente et désagréable ; calcinés avec une petite quantité d'azotate de cobalt, ils produisent un composé d'une couleur bleue caractéristique. Ils ne sont précipités de leur dissolution par aucun acide, pas même par l'acide hydrofluosilicique.

Dans les analyses, on précipite ordinairement l'alumine par l'ammoniaque, ou mieux par le sulfhydrate d'ammoniaque.

---

### CHLORURE D'ALUMINIUM. $Al^2Cl^3$.

| | | |
|---|---|---|
| $Al^2$ | 341,80 | 20,45 |
| $Cl^3$ | 1329,60 | 79,55 |
| | 1671,40 | 100,00 |

Le chlorure d'aluminium est solide, volatil, d'une couleur légèrement jaune. Il est très soluble dans l'eau ; il répand à l'air des fumées blanches. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il s'hydrate et se dissout en faisant entendre un bruit pareil à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans l'eau ; il se forme alors du chlorure d'aluminium hydraté, qui peut cristalliser avec 12 équivalents d'eau. Le chlorure d'aluminium est aussi très soluble dans l'alcool.

Une dissolution de chlorure d'aluminium se décompose par l'évaporation en alumine et en acide chlorhydrique : aussi ne peut-on jamais obtenir le chlorure d'aluminium anhydre en évaporant à sec une dissolution d'alumine dans l'acide chlorhydrique.

En maintenant à une température qui dépasse 350°, dans un tube fermé aux deux bouts, une dissolution d'alumine dans un grand excès d'acide chlorhydrique, on obtient de petits cristaux d'alumine anhydre ou hydraté, suivant les circonstances. (M. de Sénarmont).

Le chlorure d'aluminium se combine avec l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré et le gaz ammoniac. Cette dernière combinaison contient 1 équivalent de chlorure d'aluminium et 3 équivalents d'ammoniaque. (M. Persoz.)

**Préparation.**

On obtient le chlorure d'aluminium hydraté, en dissolvant l'alumine dans l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'aluminium anhydre a été découvert par Œrsted, qui l'a préparé en suivant une méthode dont le principe avait été indiqué par Gay-Lussac et M. Thenard. Le chlore seul ne décompose pas l'alumine; mais si l'on soumet à l'action du chlore sec, sous l'influence de la chaleur, l'alumine préalablement mélangée de charbon, il se forme du chlorure d'aluminium et de l'oxyde de carbone; on voit que dans cette expérience on fait intervenir deux affinités, celle du chlore pour l'aluminium et celle du carbone pour l'oxygène.

Cette préparation peut être faite dans un tube de porcelaine, où l'on introduit un mélange intime d'alumine et de noir de fumée; mais on ne peut opérer ainsi que sur une quantité très limitée de matière; il vaut mieux préparer le chlorure d'aluminium dans une cornue de grès tubulée qu'on remplit du mélange d'alumine et de charbon; le chlore est amené par un tube qui plonge jusqu'au fond de la cornue.

On commence par faire de petites boulettes d'alumine, de noir de fumée et d'huile, que l'on calcine fortement dans un creuset, afin de décomposer la matière grasse et de chasser complétement l'humidité. On introduit ensuite ces boulettes dans la cornue de grès qui est chauffée au rouge vif; on fait arriver par la tubulure un courant de chlore bien sec; le col de la cornue communique avec une allonge où se condense une partie du chlorure d'aluminium: il faut avoir soin de déboucher de temps en temps le col de la cornue, qui s'obstrue assez rapidement par le chlorure d'aluminium qui s'y condense. Le chlorure d'aluminium obtenu doit être renfermé aussitôt dans des flacons à l'émeri bien secs.

---

## SULFURE D'ALUMINIUM. $Al^2S^3$.

On produit le sulfure d'aluminium en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de l'alumine chauffée au rouge.

Ce sulfure est fusible; l'eau le décompose avec vivacité en produisant de l'alumine hydratée soluble dans les acides et de l'acide sulfhydrique; ce corps peut, comme les autres sulfures décomposables par l'eau, jouer un rôle dans la formation des eaux sulfureuses naturelles. (Fremy.)

---

## SULFATES D'ALUMINE.

L'acide sulfurique se combine avec l'alumine en plusieurs proportions, et forme une série de sels dont les plus importants sont représentés par les formules suivantes :

$$Al^2O^3,3SO^3. — (Al^2O^3)^2,3SO^3. — (Al^2O^3)^3,3SO^3.$$

**SULFATE NEUTRE D'ALUMINE.** $Al^2O^3,3SO^3$.

| | | |
|---|---|---|
| $Al^2O^3$ | 641,80 | 29,97 |
| $3SO^3$ | 1500,00 | 70,03 |
| | 2141,80 | 100,00 |

Le sulfate d'alumine, qui a pour formule $Al^2O^3,3SO^3$, est considéré comme le sulfate neutre ; il cristallise en petites lames minces, flexibles, d'un éclat nacré ; il est très soluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool. Sa saveur est sucrée et astringente, sa réaction est acide : il contient 18 équivalents d'eau ; lorsqu'on le chauffe, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, se boursoufle et se décompose ensuite, en laissant un résidu d'alumine. Il se rencontre quelquefois dans la nature, principalement en Amérique. On le prépare en unissant directement l'alumine à l'acide sulfurique ; on l'obtient sous forme de tables incolores en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique chaud, et en abandonnant la liqueur au refroidissement. Lorsqu'on fait cristalliser le sulfate neutre d'alumine à une basse température, il retient 27 équivalents d'eau.

Depuis plusieurs années, on commence à remplacer, dans quelques fabriques de toiles peintes, l'alun par le sulfate d'alumine dont l'emploi est plus économique. En effet, le sulfate de potasse ou le sulfate d'ammoniaque contenus dans l'alun ne jouent aucun rôle dans les opérations de la teinture ; ces sels ne sont employés que pour rendre plus facile la purification des sels d'alumine par cristallisation.

Pour préparer le sulfate d'alumine en grand, on traite l'argile par l'acide sulfurique. On choisit pour cette préparation une argile aussi peu ferrugineuse que possible (le kaolin de Cornouailles, par exemple) ; on la maintient pendant plusieurs heures à une température de 300° environ ; on la pulvérise et on la fait chauffer avec de l'acide sulfurique. Le produit traité par l'eau fournit une dissolution de sulfate d'alumine, contenant toujours une certaine quantité de fer. Pour purifier le sulfate d'alumine, on précipite le fer par le cyanoferrure de potassium ; la dissolution filtrée et évaporée donne une masse que l'on fait fondre et que l'on coule sur des plaques de plomb relevées sur les bords.

Le bleu de Prusse résultant de l'action du cyanoferrure de potassium sur le sel de fer contenu dans le sulfate d'alumine impur est converti au moyen de lessives de soude en cyanoferrure de sodium qui sert à purifier de nouvelles quantités de sulfate d'alumine. Comme les argiles contiennent de la potasse, il arrive souvent que lorsqu'on évapore leur dissolution dans l'acide sulfurique, les premiers cristaux qui se déposent sont de l'alun à base de potasse.

Jusqu'à présent on ne connaît aucun moyen économique de retirer le sulfate d'alumine pur des schistes alumineux. On ne peut en séparer le

fer par des procédés vraiment industriels qu'en faisant passer le sulfate d'alumine à l'état de sel double par l'addition d'un sel de potasse ou d'ammoniaque.

### SULFATES D'ALUMINE BASIQUES.

Le sulfate d'alumine bibasique $(Al^2O^3)^2,3SO^3$ peut être obtenu en faisant digérer une dissolution concentrée de sulfate neutre d'alumine avec de l'alumine hydratée.

On prépare le sulfate d'alumine tribasique $(Al^2O^3)^3,3SO^3$ en précipitant le sulfate d'alumine par une petite quantité d'ammoniaque; il se forme une poudre blanche de sulfate d'alumine basique qui contient 9 équivalents d'eau. Ce sel se rencontre dans la nature, surtout en Angleterre; il peut se combiner en différentes proportions avec l'alumine et produit alors d'autres sels basiques.

### ALUNS.

Les deux séries de bases salifiables, qui correspondent aux formules $MO$ — $M^2O^3$, peuvent, en se combinant à l'acide sulfurique, former deux classes de sulfates neutres : $MO,SO^3$ — $M^2O^3,3SO^3$, dont la composition peut être représentée ainsi :

*Exemples :*

| | |
|---|---|
| $KO,SO^3$; | $Fe^2O^3,3SO^3$; |
| $NaO,SO^3$; | $Al^2O^3,3SO^3$; |
| $MnO,SO^3$; | $Cr^2O^3,3SO^3$; |
| $FeO,SO^3$; | $Mn^2O^3,3SO^3$. |

On donne le nom d'*aluns* aux sulfates doubles formés par les combinaisons d'un sulfate de la première classe avec un sulfate de la seconde. Ainsi l'alun d'alumine et de potasse aura pour formule : $(KO,SO^3)$, $(Al^2O^3,3SO^3)$; l'alun de fer et de potasse sera $(KO,SO^3),(Fe^2O^3,3SO^3)$; l'alun de potasse et de chrôme sera représenté par $(KO,SO^3),(Cr^2O^3,3SO^3)$.

Un alun ne contient pas nécessairement du sulfate de potasse ; ce sel peut être remplacé par un sulfate formé par une base à 1 équivalent d'oxygène comme le sulfate de soude $NaO,SO^3$, et même par le sulfate d'ammoniaque : ainsi l'alun que l'on nomme *alun ammoniacal* a pour formule :

$$(AzH^3,HO,SO^3),(Al^2O^3,3SO^3).$$

Les aluns cristallisent tous en cubes ou en octaèdres.

Tous les aluns contiennent le même nombre d'équivalents d'eau, qui s'élève à 24. Les aluns à base d'ammoniaque font seuls exception ; ils cristallisent avec 25 équivalents d'eau (Pelouze). Ce fait s'explique facilement. On se rappelle, en effet, que tous les sels ammoniacaux formés par les oxacides contiennent 1 équivalent d'eau qui est nécessaire à leur existence : le sulfate d'ammoniaque n'est pas $AzH^3,SO^3$, mais

bien $AzH^3,HO,SO^3$ ; on comprend alors que le sulfate d'ammoniaque $AzH^3,HO,SO^3$, en formant des aluns, augmente de 1 équivalent la quantité d'eau contenue ordinairement dans cette classe de sels.

---

**ALUN DE POTASSE.** $(KO,SO^3),(Al^2O^3,3SO^3),24HO$.

| | | |
|---|---|---|
| KO | 588,93 | 8,24 |
| $Al^2O^3$ | 641,80 | 10,82 |
| $4SO^3$ | 2000,00 | 33,72 |
| 24HO | 2700,00 | 47,22 |
| | 5930,73 | 100,00 |

Ce sel est blanc, sa saveur est astringente, et sa réaction acide. Sa densité est représentée par 1,71.

La solubilité de l'alun a été déterminée à diverses températures :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 parties d'eau | à | 0° | dissolvent | 3,29 | parties d'alun. |
| — | à | 10° | — | 9,52 | — |
| — | à | 30° | — | 22,00 | — |
| — | à | 60° | — | 31,00 | — |
| — | à | 70° | — | 90,00 | — |
| — | à | 100° | — | 357,00 | — |

(M. Poggiale.)

L'alun, exposé à l'air, s'effleurit très lentement. Il peut cristalliser en octaèdres ou en cubes. Une dissolution concentrée d'alun dans l'eau bouillante laisse déposer des cristaux octaédriques. L'alun cubique tend surtout à se former sous l'influence d'un excès d'alumine et à une température qui n'excède pas 40 ou 50°. En dissolvant de l'alun octaédrique dans de l'eau à 40 ou 45°, ajoutant du carbonate de potasse jusqu'à ce que le précipité cesse de se dissoudre en totalité, et faisant cristalliser à une douce chaleur la liqueur filtrée, on obtient de l'alun cubique exempt de fer et aussi pur que celui qu'on retire de l'alunite.

L'alun cubique possède la même composition que l'alun octaédrique, et lorsqu'on le dissout dans l'eau froide, il se dépose par l'évaporation spontanée des cristaux d'alun octaédrique (M. H. Lœwel). Souvent ces deux formes se combinent, et les faces du cube remplacent les angles solides de l'octaèdre.

Lorsqu'on fait dissoudre 2 parties d'alun dans 1 partie d'eau bouillante et qu'on laisse refroidir cette dissolution dans un ballon que l'on a bouché, la dissolution ne cristallise pas ; mais, dès qu'on enlève le bouchon, on voit se former à la partie supérieure du liquide des octaèdres volumineux qui augmentent rapidement, et déterminent bientôt la solidification de la liqueur : dans ce cas, la dissolution d'alun se comporte comme celle du sulfate de soude. (M. H. Lœwel.)

L'alun soumis à l'action de la chaleur entre en fusion à la température de 92°; refroidi dans cet état, il conserve sa transparence : on le nomme alors *alun de roche*. En continuant à le chauffer, il perd de l'eau, se boursoufle beaucoup et forme une espèce de champignon volumineux et opaque, employé en médecine, comme caustique, sous le nom d'*alun calciné*.

L'alun, maintenu à 100°, perd d'abord 10 équivalents d'eau; à la température de 120°, il dégage de nouveau 9 équivalents d'eau ; on obtient ainsi de l'alun retenant 5 équivalents d'eau, qui peut supporter une température de 160° sans se déshydrater (M. Hertwig). Porté à 180°, il perd 4 équivalents d'eau ; il reste alors un sel contenant 1 équivalent d'eau, qui dégage encore 1/2 équivalent d'eau à 200°. L'alun desséché à 200° retient donc 1/2 équivalent d'eau.

L'alun, dissous dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, se précipite par le refroidissement avec 3 équivalents d'eau seulement.

Si l'on chauffe l'alun à une température élevée, on le décompose complétement. Le résidu de cette décomposition est un mélange d'alumine et de sulfate de potasse. A une chaleur très intense, le sulfate de potasse est lui-même décomposé par l'alumine, et le résidu est formé alors d'alumine et de potasse.

Un mélange d'alun et de charbon donne par la calcination un *pyrophore* dont nous avons parlé en traitant du sulfure de potassium.

**État naturel et extraction de l'alun.**

Il existe à Pouzzoles, près de Naples, une roche contenant de l'alun tout formé qui se présente sous forme d'efflorescences à la surface du sol; on pulvérise cette roche et on la soumet à l'action de l'eau : les liqueurs laissent déposer par l'évaporation des cristaux octaédriques d'alun.

La production naturelle de l'alun peut se comprendre facilement. On rencontre dans les mêmes localités des pyrites de fer et des roches feldspathiques, qui contiennent de la potasse. Les pyrites, au contact de l'air, se transforment en sulfate de fer et en sulfate d'alumine acide; ce dernier sel réagit par son acide sur les roches feldspathiques, produit du sulfate de potasse, qui s'unit au sulfate d'alumine et forme l'alun.

On trouve encore en Italie, à la Tolfa, près de Civita-Vecchia, une pierre qui porte le nom de *pierre d'alun* ou *alunite*, et qui peut être représentée dans sa composition par de la silice et de l'alun ordinaire, combiné avec un excès d'alumine hydratée. Lorsqu'on soumet cette pierre à une légère calcination, on déshydrate environ les deux tiers de l'alumine qu'elle contient, et l'on rend cet excès de base insoluble. La chaleur doit être ménagée, car une température trop élevée décomposerait complétement l'alun. La pierre d'alun, ainsi calcinée, est abandonnée à l'air, où elle se désagrége; on la traite ensuite par l'eau; les liqueurs, convena-

blement évaporées, donnent de l'alun pur que l'on nomme *alun de Rome*. Cet alun a presque toujours une faible teinte rougeâtre, qui est due à la présence du peroxyde de fer ; cet oxyde à l'état de liberté, étant insoluble dans l'eau, ne peut nuire dans les applications de l'alun à la teinture. L'alun de Rome est cristallisé en cubes opaques ; sa dissolution, portée au-dessus de 40°, laisse déposer une très petite quantité d'alun basique, et l'on en retire par l'évaporation des cristaux octaédriques d'alun ordinaire.

**Fabrication de l'alun au moyen des schistes alumineux.**

La plus grande partie de l'alun que l'on trouve en France, en Allemagne et en Angleterre, s'extrait d'un schiste alumineux contenant du sulfure de fer et des matières bitumineuses ; le sulfure de fer exposé à l'air se transforme en sulfate de fer et en acide sulfurique, comme l'exprime l'équation suivante :

$$FeS^2 + O^7 = FeO,SO^3 + SO^3.$$

Cette oxydation, se produisant en présence des schistes qui contiennent de l'alumine, donne naissance à des mélanges de sulfate de fer et de sulfate d'alumine :

$$3FeS^2 + Al^2O^3 + O^{21} = 3(FeO,SO^3) + Al^2O^3,3SO^3.$$

Certaines espèces de schistes, exposées à l'air, se transforment spontanément en sulfates. On en forme des tas de 60 mètres environ de longueur sur 14 de largeur et 2 de hauteur. Ces tas reposent sur un sol argileux ; ils sont recouverts par un toit et quelquefois même exposés à l'air libre. Ce n'est qu'au bout d'un an au moins que l'oxydation des pyrites est complète. Pour reconnaître l'état de décomposition de la masse, on en épuise une petite quantité par l'eau et l'on essaie la dissolution. Si l'on voyait que l'oxydation devînt trop rapide, et que la masse prît feu, on y ajouterait une nouvelle quantité de pyrite ; quand elle se fait au contraire avec trop de lenteur, on y met le feu au moyen de canaux ménagés sous les tas. Lorsque la combustion est achevée, la masse n'occupe plus que la moitié environ de sa hauteur primitive : il ne reste plus qu'à la soumettre à la lixiviation.

En Picardie, où il existe des gîtes nombreux et puissants de schistes alumineux, connus sous le nom de *terre noire* ou *cendre noire*, on en fait des tas qu'on expose à l'air libre et qu'on remue de temps en temps à la pelle, en prenant la précaution d'éteindre le feu, s'il apparaît en quelque point ; la masse est ensuite soumise à un lessivage méthodique qui fournit des liqueurs à 20° de l'aréomètre et qu'on évapore jusqu'à ce qu'elles marquent 49 ou 50° à chaud. A ce moment, on les coule dans des caisses où elles se prennent en *magma*. Avant d'atteindre ce terme la dissolution laisse cristalliser par le refroidissement une grande quantité de sulfate de fer (vitriol vert).

Le résidu de la *cendre noire*, après avoir été lessivé, est abandonné au contact de l'air, où il se dessèche. Un ouvrier en fait un petit tas auquel il met le feu ; la combustion est entretenue en ajoutant chaque jour de nouvelles quantités de résidus. Il donne au tas une hauteur d'un mètre environ sur une longueur de 40 à 50 mètres. La combustion convertit une grande partie du fer en sesqui-oxyde, qui colore la masse en jaune sale. Une nouvelle lixiviation fournit des liqueurs riches en sulfate d'alumine contenant encore des sulfates de sesqui-oxyde et de protoxyde de fer. Ces liqueurs, concentrées au même degré que les dissolutions précédentes, fournissent le *magma rouge* qui sert à préparer l'alun comme le magma précédent (1).

Dans plusieurs localités, les schistes alumineux sont immédiatement soumis à un grillage qui rend leur oxydation plus rapide. Pour opérer ce grillage, on mêle les schistes avec de la houille, lorsqu'ils ne contiennent pas assez de bitume pour être inflammables; on en forme des tas très étendus en surface, et l'on y met le feu sur différents points. On doit chercher dans cette opération à produire une chaleur continue, mais faible ; une température trop élevée décomposerait les sulfates de fer et d'alumine.

Lorsque la calcination est complète, le tas a diminué environ de moitié ; la masse est devenue très poreuse, et l'air peut facilement pénétrer dans l'intérieur pour oxyder les sulfures qui ne sont pas encore sulfatisés.

La masse étant refroidie, on la traite par l'eau dans des réservoirs de maçonnerie ; les eaux sont ensuite évaporées dans des chaudières de cuivre. Lorsqu'elles contiennent une grande quantité de sulfate de fer, on doit séparer une partie de ce sel par cristallisation. Les dissolutions sont évaporées jusqu'à ce qu'elles aient atteint une densité égale à 1,4 ; on les verse ensuite dans un cristallisoir de maçonnerie. Quand le sulfate de fer s'est déposé, on décante la liqueur, et on la mêle avec un sel de potasse qui, en s'unissant au sulfate d'alumine, forme de l'alun ; cette opération porte le nom de *brevetage*. Le chlorure de potassium doit être préféré au sulfate, parce qu'il change les sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer en protochlorure et en sesquichlorure de fer, qui sont très solubles.

L'alun qui se précipite est coloré en brun verdâtre par des sels de fer ; on le lave à l'eau froide ou on le laisse égoutter, puis on le fait dissoudre dans de l'eau bouillante : cette dissolution se fait dans une chaudière de plomb. Quand l'eau est saturée d'alun, on la fait arriver dans des cristallisoirs de bois que l'on nomme *masses*, qui sont construits avec de fortes douves de bois bien ajustées les unes contre les autres et maintenues

(1) 100 kilogrammes de terre noire de Picardie fournissent, en général, 250 kilogrammes de magma ou 125 kilogrammes d'alun.

par des cercles de fer. La dissolution d'alun forme en se refroidissant une croûte cristalline qui se dépose contre les parois du cristallisoir. Après huit ou dix jours, on enlève les cercles de fer et les douves, et l'on trouve une masse d'alun ayant la forme du cristallisoir : on perce cette masse avec un pic, afin de laisser écouler l'eau mère.

Il existe dans certaines localités des schistes assez riches en matières organiques pour qu'on puisse les employer comme combustibles, et qui laissent une cendre avec laquelle on peut préparer de l'alun sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter un sel de potasse.

En Silésie, on se sert des cendres de certaines houilles alumineuses pour faire de l'alun.

#### Fabrication de l'alun au moyen des argiles.

On produit quelquefois l'alun en traitant par l'acide sulfurique l'argile préalablement calcinée. Cette calcination a pour but de peroxyder le fer qui se trouve dans l'argile et de le rendre moins soluble dans l'acide sulfurique. Il ne faut pas calciner trop fortement l'argile, car elle deviendrait alors difficilement attaquable par l'acide sulfurique.

L'argile calcinée est réduite en poudre fine et mêlée avec la moitié de son poids d'acide sulfurique à 52°. Le mélange pâteux est maintenu pendant deux jours à la température de 70° environ ; on le traite ensuite par l'eau et l'on précipite la dissolution de sulfate d'alumine ainsi obtenue par le sulfate de potasse ou le sulfate d'ammoniaque : il se forme de l'alun brut que l'on purifie par la même méthode que l'alun produit avec les schistes alumineux.

#### Usages.

L'alun est employé dans la fabrication des toiles peintes comme mordant, dans la préparation des peaux de mouton, le collage du papier, la clarification des liquides, etc.

L'alun que l'on destine à la teinture peut être essayé avec le cyanoferrure de potassium : si l'alun est pur, sa dissolution ne doit pas donner de précipité bleu quand on la traite par le cyanoferrure de potassium.

### ALUN BASIQUE.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'alun avec de l'alumine en gelée, il se précipite un sel cristallin qui a reçu le nom d'*alun basique*. Ce composé a pour formule : $(KO,SO^3),(Al^2O^3,SO^3)^3,9HO$ ; il présente la même composition que la pierre d'alun (alunite) qui sert à préparer l'alun de Rome.

---

**ALUN D'AMMONIAQUE.** $(AzH^3,HO,SO^3),(Al^2O^3,3SO^3),24HO.$

| | | |
|---|---|---|
| $AzH^3$ | 212,50 | 3,75 |
| $Al^2O^3$ | 641,80 | 11,32 |
| $4SO^3$ | 2000,00 | 35,29 |
| $25HO$ | 2812,50 | 49,64 |
| | 5666,80 | 100,00 |

On obtient directement l'alun ammoniacal en unissant le sulfate d'ammoniaque au sulfate d'alumine ; ce sel cristallise en octaèdres comme l'alun de potasse, avec lequel il est isomorphe.

Lorsqu'on le calcine au rouge, il laisse un résidu d'alumine parfaitement pure. (Gay-Lussac.)

Les propriétés générales, la solubilité et les usages de l'alun d'ammoniaque, sont les mêmes que ceux de l'alun à base de potasse. On le distingue de ce dernier sel par le dégagement d'ammoniaque qu'il produit lorsqu'on le mêle avec une base alcaline et qu'on chauffe le mélange.

---

## SILICATES D'ALUMINE.

Les combinaisons de silice et d'alumine sont très abondamment répandues dans la nature.

Les minéraux qui ont reçu les noms de *disthène* ou *cyanite*, *andalousite*, *macle*, *sillimanite*, sont des silicates d'alumine anhydres, qui peuvent être représentés par la formule $(Al^2O^3)^3,(SiO^3)^2$. La *staurotide* est un autre silicate anhydre : $(Al^2O^3,Fe^2O^3)^2,SiO^3$.

Les silicates d'alumine hydratés sont très nombreux, et comprennent la *fahlunite*, l'*hallosyte*, les *kaolins*, les *argiles*, etc.

L'histoire des silicates d'alumine simples ou combinés avec d'autres silicates constitue une des branches les plus importantes et les plus étendues de la minéralogie ; nous ne pourrions examiner avec détail ces nombreux composés sans sortir des limites de cet ouvrage.

Nous ferons connaître seulement les principales propriétés des argiles et des feldspaths, qui jouent un grand rôle dans la fabrication des poteries.

### FELDSPATH.

| | | |
|---|---|---|
| $KO$ | 588,93 | 16,83 |
| $Al^2O^3$ | 641,80 | 18,34 |
| $4SiO^3$ | 2266,96 | 64,83 |
| | 3497,79 | 100,00 |

Les minéralogistes comprennent sous la dénomination générale de *feldspath*, des minéraux qui sont formés par la combinaison du silicate

d'alumine avec différents silicates. Les granites et la plupart des roches cristallines contiennent des feldspaths comme éléments essentiels.

Les feldspaths peuvent être répartis en quatre classes :

1° Les feldspaths à base de potasse, $(KO,SiO^3),(Al^2O^3,3SiO^3)$ (*feldspath proprement dit* , ou *orthose*) ;

2° Les feldspaths à base de soude (*albite*), $(NaO,SiO^3),(Al^2O^3,3SiO^3)$ ;

3° Les feldspaths à base de lithine (*pétalite*, *triphane*), $(LiO,SiO^3)$, $(Al^2O^3,3SiO^3)$ ;

4° Les feldspaths à base de chaux (*labradorite*, *anorthite*), $(CaO,SiO^3)$, $(Al^2O^3,3SiO^3)$. (M. Dufrénoy.)

Il arrive souvent que dans les feldspaths une partie de la base alcaline est remplacée par de la chaux, de la magnésie ; ainsi la formule la plus générale du feldspath serait :

$$\left.\begin{matrix} KO \\ NaO \\ CaO \\ MgO \end{matrix}\right\},SiO^3,(Al^2O^3,3SiO^3).$$

L'orthose, que l'on nomme ordinairement *feldspath*, *petunzé*, *adulaire*, *orthoclase*, cristallise en prismes obliques rhomboïdaux ; sa densité est 2,5. L'orthose raie le verre ; elle entre en fusion au feu du four à porcelaine, et donne un verre qui est toujours laiteux.

L'orthose est employée pour fabriquer la porcelaine, dont elle forme la couverte : elle est rarement pure , et se trouve souvent mêlée à du quartz.

La coloration de l'orthose est ordinairement faible : elle est d'un blanc de lait avec des nuances de gris, de vert ou de rouge ; certaines variétés sont opaques et d'un rouge de chair ou quelquefois d'un beau vert.

Le tableau suivant donne la composition de deux variétés d'orthose :

| | ADULAIRE DU SAINT-GOTHARD. (M. Berthier.) | ADULAIRE ROUGE DE CAYENNE. (Beudant.) |
|---|---|---|
| Silice | 64,20 | 65,03 |
| Alumine | 18,40 | 17,96 |
| Peroxyde de fer | » | 0,47 |
| Potasse | 16,95 | 16,21 |
| Chaux | » | 0,35 |
| | 99,55 | 100,02 |

Certains minéraux amorphes, contenant de la silice, de l'alumine, de la

chaux et des alcalis, en proportions très variables, ont été rattachés au groupe des feldspaths et forment les quatre classes suivantes :

1° Le *feldspath compacte*, ou *pétrosilex ;*

2° Le *feldspath tenace*, ou *jade ;*

3° Le *feldspath sonore*, *phonolite*, ou *klingstein ;*

4° Le *feldspath résinite*, ou *rétinite*, comprenant la *perlite*, l'*obsidienne* et la *ponce*.

Le *feldspath terreux* résulte de la décomposition des feldspaths ; lorsque cette décomposition est complète, il porte le nom de *kaolin*.

Le *grenat* est un silicate double d'alumine et de chaux basique, qui a pour formule :

$$[(CaO)^3,SiO^3],[Al^2O^3,SiO^3].$$

## KAOLIN.

Les kaolins à l'état brut sont des minéraux friables, souvent très blancs, qui donnent avec l'eau une pâte courte.

Ils sont en général formés de grains de quartz ou de sable, de petits fragments de silicates à diverses bases, et d'une argile kaolinique qui en forme la partie essentielle.

Lorsqu'on enlève aux kaolins, par des lavages, les substances étrangères qu'ils contiennent, on obtient une argile complétement infusible au four à porcelaine, qui présente une composition constante correspondant à la formule $SiO^3,Al^2O^3,2HO$.

Les kaolins proviennent de la décomposition des roches feldspathiques qui se sont transformées en silicates de potasse solubles dans l'eau, et en silicate d'alumine basique qui constitue le kaolin. La *pegmatite*, roche composée de quartz et de feldspath, est celle qui produit les plus beaux kaolins.

On a pu observer, dans certaines carrières, des transformations successives de feldspath transparent en feldspath opaque, friable, et enfin en kaolin terreux. On a trouvé des cristaux de feldspath complétement changés en kaolin. (MM. Brongniart et Malaguti.)

Il existe en France, dans les environs de Saint-Yrieix, près de Limoges, un gîte de kaolin qui alimente un grand nombre de manufactures de porcelaine. On distingue trois variétés de kaolin dans les carrières de Saint-Yrieix : le *kaolin caillouteux*, qui renferme des grains de quartz ou d'argile agglomérée ; le *kaolin sablonneux*, qui contient un sable quartzeux très fin ; le *kaolin argileux*, qui est doux au toucher et forme avec l'eau une pâte assez liante.

Voici le résultat de quatre analyses d'argiles obtenues par le lavage de différents kaolins :

| | ARGILE retirée du kaolin argileux | | ARGILE retirée du kaolin caillouteux | |
|---|---|---|---|---|
| | de TONG-KANG (Chine). | de SAINT-YRIEIX (France). | de SY-KANG (Chine). | de SAINT-YRIEIX (France). |
| Eau | 11,2 | 12,62 | 8,2 | 7,2 |
| Silice | 50,5 | 48,37 | 55,3 | 56,9 |
| Alumine | 33,7 | 34,95 | 30,3 | 31,6 |
| Oxyde de fer | 1,8 | 1,26 | 2,0 | 0,5 |
| Magnésie | 0,8 | traces. | 0,4 | » |
| Chaux | » | » | » | 0,5 |
| Potasse | 1,9 | 2,40 | 1,1 | 3,4 |
| Soude | » | | 2,7 | |
| Perte | 0,1 | 0,40 | » | — 0,1 |
| | 100,0 | 100,00 | 100,0 | 100,0 |

(EBELMEN et M. SALVÉTAT.)

Ce tableau montre jusqu'à quel point la composition des argiles kaoliniques chinoises se rapproche de celle des argiles françaises ; cependant les kaolins chinois proviennent de la décomposition de roches granitiques, tandis que le kaolin de Saint-Yrieix doit son origine à la pegmatite.

### ARGILES.

On donne le nom d'*argiles* à des matières alumineuses qui deviennent éminemment plastiques lorsqu'elles sont imbibées d'eau, mais qui perdent cette propriété par la calcination.

Les argiles se trouvent en général à la base des formations sédimentaires, entre le grès et les calcaires.

Les argiles étant débarrassées par des lavages des corps étrangers qu'elles contiennent, peuvent être représentées par un silicate d'alumine de composition très variable, renfermant 18 à 39 pour 100 d'alumine, 46 à 67 pour 100 de silice, et 6 à 19 pour 100 d'eau, qu'elles ne perdent entièrement que par l'action d'une très forte chaleur.

Les argiles sont ordinairement mélangées de matières étrangères, telles que des débris de roches feldspathiques, du quartz, des pyrites, du carbonate de chaux, des traces de substances organiques, de la silice libre, etc.

La proportion de potasse contenue dans les argiles peut s'élever jusqu'à 4 pour 100. (M. Mitscherlich.)

On peut diviser les argiles en deux variétés principales : l'*argile plastique* et l'*argile figuline*.

L'argile plastique se trouve tantôt à la base des terrains tertiaires, tantôt dans la formation néocomienne, tantôt dans les formations carbonifères ; elle est infusible à la température de 129° (Wedg.). Son extrême plasticité lui a fait donner le nom qu'elle porte. Elle forme la base des poteries de grès, des pâtes de faïences fines, des pots de verrerie, des cazettes à porcelaine, etc.

L'argile figuline est moins tenace que l'argile plastique ; elle prend une teinte rouge sous l'influence d'une température élevée ; elle contient au maximum 5 à 6 pour 100 de chaux ; elle se rapproche des marnes par sa composition. Elle est employée dans la fabrication des faïences communes, des terres cuites, des briques, etc. (Brongniart.)

L'argile paraît d'abord ne pas se mêler avec l'eau ; mais elle se délaie ensuite et forme une pâte liante et ductile ; cette propriété fait employer l'argile dans la confection des poteries. Soumise à la calcination, elle perd son eau, se fendille, éprouve un retrait considérable, et devient assez dure pour faire feu au briquet.

Si l'argile était entièrement pure, elle serait infusible aux températures les plus élevées de nos fourneaux ; mais la chaux, la potasse et l'oxyde de fer qu'elle contient toujours lui donnent de la fusibilité.

Les acides azotique et chlorhydrique dissolvent l'alumine des argiles, mais ils agissent assez lentement : l'acide sulfurique au contraire attaque rapidement les argiles.

Certaines argiles, l'argile de Dreux, par exemple, après avoir été légèrement chauffées, sont plus facilement attaquées par les acides que lorsqu'elles sont crues. Mais quand on les calcine plus fortement, elles deviennent presque inattaquables par les acides. La pâte à porcelaine, calcinée même très légèrement, devient plus difficilement attaquable par les acides.

Quand une argile a été soumise à l'action d'un acide qui lui a enlevé une certaine quantité d'alumine, et qu'on la traite ensuite par une dissolution étendue de potasse, on dissout une quantité de silice proportionnelle à celle de l'alumine qui a été dissoute. L'argile se comporte donc ici comme un véritable silicate d'alumine.

Les dissolutions alcalines très étendues sont sans action sur les argiles ; mais les alcalis calcinés avec les argiles donnent naissance à des silicates et à des aluminates alcalins, solubles dans les acides.

Quelques minéralogistes, et principalement M. Mitscherlich, admettent que l'argile tire son origine du feldspath, dont la décomposition aurait été déterminée par l'action des pyrites. Cette décomposition doit avoir été faite loin des terrains où se rencontrent actuellement les argiles ; en effet, les argiles sont en général déposées en amas dans des terrains de sédiment éloignés des terrains qui contiennent les feldspaths et les kaolins.

### MARNES.

Les marnes sont des matières terreuses, essentiellement composées d'argile, de carbonate de chaux et de sable, dans des proportions très variables. Elles sont employées dans la fabrication des faïences et des terres cuites. Elles font effervescence avec les acides, donnent avec l'eau une pâte courte, et sont plus ou moins fusibles.

On les distingue en *marnes argileuses*, *marnes calcaires*, *marnes limoneuses*. Les premières donnent avec l'eau une pâte assez liante; elles prennent de la dureté par la cuisson et entrent presque seules dans la composition de la pâte des poteries communes. Les marnes calcaires ne sont point plastiques; elles entrent comme *matières dégraissantes* dans la fabrication des faïences. Les marnes limoneuses sont brunes ou noires; elles sont légères et poreuses; elles forment avec l'eau une pâte assez liante, qui manque de ténacité.

Les marnes, ayant la propriété de se déliter à l'air, sont employées en agriculture pour diviser les terres trop argileuses; elles fournissent en outre à la terre l'élément calcaire utile à la végétation.

### OCRES.

On donne le nom d'*ocres* à des argiles fortement colorées par de l'hydrate de peroxyde de fer; l'ocre rouge n'est autre chose que de l'ocre jaune calcinée : on rencontre cependant quelquefois des ocres rouges naturelles.

La composition des ocres est très variable : les ocres de Saint-Georges, de Saint-Amand, contiennent 23 à 26 pour 100 d'oxyde de fer. (M. Berthier.)

La *terre d'ombre* est un hydrate de peroxyde de fer mélangé à des proportions variables d'argile et d'hydrate de peroxyde ou de sesquioxyde de manganèse.

Les différentes espèces d'ocres sont employées comme couleurs.

### TERRE A FOULON.

On emploie, dans le dégraissage des laines et des draps, une argile qui porte le nom de *terre à foulon ;* avant d'être appliquée à cet usage, la terre à foulon est soumise à un lavage qui la débarrasse des cailloux qu'elle contient ordinairement.

En mettant de la terre à foulon sur un drap graissé que l'on passe ensuite au cylindre, l'argile absorbe par capillarité toute la matière grasse du drap.

---

Pour compléter ce que nous avons dit précédemment sur les silicates d'alumine, de magnésie, de chaux, de soude et de potasse, nous donnons

dans le tableau suivant la composition des principales espèces minérales qui sont formées par ces différents silicates et qu'on rencontre le plus fréquemment dans les roches. (Voy. l'*énumération des espèces minérales qui constituent les roches*, t. I, p. 100 et suiv.)

| | FELDSPATH | | MICA | | AMPHIBOLE | PYROXÈNE | SERPENTINE | DIALLAGE | TALC |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | orthose du MONT-DOR. (M. Berthier.) | albite du MONT-ROSE. (M. Delesse.) | à UN AXE. (Vauquelin.) | à DEUX AXES. (M. Rose.) | des MONTS OURALS (M. Berthier.) | de L'ETNA. (Vauquelin.) | de NORWÉGE. (M. Rose.) | de SALZBOURG. (M. Regnault.) | de CHAMOUNY. (M. Marignac.) |
| Silice . . . . . | 66,20 | 68,00 | 42,12 | 47,50 | 43,80 | 52,00 | 38,50 | 51,51 | 62,58 |
| Potasse . . . . . | 6,90 | 0,70 | 8,50 | 9,60 | » | » | » | » | » |
| Soude. . . . . | 3,70 | 7,80 | » | » | » | » | » | » | » |
| Chaux. . . . . | » | trace | » | » | 13,40 | 13,20 | 0,50 | 14,42 | » |
| Magnésie . . . . | 2,00 | 0,40 | 26,15 | » | 17,00 | 10,00 | 34,50 | 21,78 | 35,40 |
| Alumine. . . . . | 19,80 | 22,00 | 12,83 | 37,20 | 14,60 | 3,33 | 23,00 | 2,46 | » |
| Oxyde de fer . . | » | » | 10,38 | 3,20 | 10,00 | 14,66 | 4,50 | 5,82 | 1,98 |
| Oxyde de mang. | » | » | » | 0,90 | » | 2,00 | » | » | » |
| Acide fluorhydr. | » | » | » | 0,52 | » | » | » | » | » |
| Eau. . . . . | » | » | 1,07 | 2,67 | » | » | » | 3,32 | 0,04 |
| | 98,60 | 98,90 | 101,05 | 101,59 | 99,30 | 95,19 | 101,00 | 99,31 | 100,00 |

# GLUCINIUM.

ÉQUIVALENT : Gl = 87,12.

Ce métal a été obtenu par M. Wœhler, en décomposant le chlorure de glucinium par le potassium On le désigne quelquefois sous le nom de *glucium* ou de *beryllium.*

Le glucinium ressemble beaucoup à l'aluminium; il est très difficilement fusible; il ne s'oxyde pas à l'air, et ne décompose pas l'eau à froid, ni même à 100°. Quand on le chauffe au rouge, il brûle dans l'oxygène avec un vif éclat, comme l'aluminium. Les acides ou les alcalis le dissolvent en dégageant de l'hydrogène.

### OXYDE DE GLUCINIUM (GLUCINE). $Gl^2O^3$.

| | | |
|---|---|---|
| $Gl^2$ | 174,24 | 36,74 |
| $O^3$ | 300,00 | 63,26 |
| | 474,24 | 100,00 |

La glucine a été découverte par Vauquelin en 1797.

#### Propriétés.

La glucine présente beaucoup de ressemblance avec l'alumine; elle est blanche, infusible, insoluble dans l'eau. Sa densité est égale à 2,9. Elle se dissout dans les alcalis fixes. Cette dissolution étendue d'eau laisse déposer complétement la glucine quand on la fait bouillir pendant un certain temps.

La glucine, exposée à l'air, absorbe l'acide carbonique; sous ce rapport, elle se distingue de l'alumine.

Elle décompose à chaud les sels ammoniacaux et se substitue à l'ammoniaque.

#### État naturel.

Les principaux minéraux qui contiennent de la glucine sont :

L'*émeraude*, le *béryl*, l'*aigue-marine* ($Gl^2O^3,SiO^3$),($Al^2O^3,SiO^3$); l'*euclase* [$(Gl^2O^3)^2,SiO^3$],[$(Al^2O^3)^2,SiO^3$], la *cymophane* ou *chrysobéryl*, qui est composé de 1 équivalent de glucine et de 3 équivalents d'alumine, et qui contient en outre de petites quantités de protoxyde de fer et d'acides silicique et titanique.

La couleur verte de l'émeraude est due à des traces d'oxyde de chrôme.

La cymophane a été reproduite en exposant pendant plusieurs jours à une température très élevée un mélange d'alumine, de glucine, de carbonate de chaux et d'acide borique; il se forme ainsi un borate fusible,

qui se vaporise lentement à la chaleur blanche et abandonne deux espèces de cristaux : les uns, sous la forme de fibres soyeuses, sont une combinaison d'alumine et d'acide borique; les autres sont des cristaux de cymophane de 5 à 6 millimètres de côté. (Ebelmen.)

### Préparation.

On retire en général la glucine de l'émeraude, et particulièrement de l'émeraude de Limoges, qui doit être considérée comme un silicate double de glucine et d'alumine basique $(Gl^2O^3,SiO^3),(Al^2O^3,SiO^3)$, et contient en outre de la chaux, du chrôme et du fer.

Pour préparer la glucine, on réduit l'émeraude en poudre fine, et on la calcine avec trois fois son poids de potasse caustique. La masse est reprise par l'acide chlorhydrique, et la liqueur est évaporée à siccité ; on sépare ainsi une grande quantité de silice. En ajoutant ensuite un excès de carbonate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée, on précipite la chaux, l'alumine et les oxydes de chrôme et de fer, tandis que la glucine reste en dissolution.

La méthode suivante permet d'obtenir de la glucine complétement exempte d'alumine : les bases terreuses sont d'abord précipitées par l'ammoniaque; le précipité est traité par une dissolution concentrée de potasse qui dissout les terres et laisse le peroxyde de fer. La dissolution est saturée par l'acide chlorhydrique, puis décomposée par l'ammoniaque ; il se forme un précipité de glucine et d'alumine que l'on traite par l'acide sulfureux ; les deux oxydes se dissolvent. En faisant ensuite bouillir la liqueur, toute l'alumine se précipite, tandis que la glucine reste en dissolution dans l'excès de carbonate d'ammoniaque ; une ébullition suffisante détermine ensuite le dépôt du carbonate de glucine : ce dernier sel, soumis à la calcination, donne la glucine pure. (M. Berthier.)

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE GLUCINE.

Les sels de glucine ont une saveur douce et astringente. Ils sont précipités en blanc par la potasse, la soude et les carbonates alcalins ; le précipité est soluble dans un excès de ces réactifs.

La propriété caractéristique des sels de glucine est de former avec l'ammoniaque un précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque ; on peut ainsi les distinguer des sels d'alumine qui donnent avec le carbonate d'ammoniaque un précipité insoluble dans un excès de réactif.

Le cyanoferrure de potassium ne précipite pas les sels de glucine.

Les sels de glucine ne forment pas d'alun quand on les traite par le sulfate de potasse; ils ne deviennent pas bleus comme les sels d'alumine lorsqu'on les calcine avec de l'azotate de cobalt.

---

### CHLORURE DE GLUCINIUM. $Gl^2Cl^3$.

Ce chlorure ressemble au chlorure d'aluminium; on le prépare de la même manière. Il est blanc, fusible, volatil, déliquescent; sa dissolution aqueuse se décompose par l'évaporation en acide chlorhydrique et en glucine. Le chlorure de glucinium cristallise avec 12 équivalents d'eau.

### SULFURE DE GLUCINIUM. $Gl^2S^3$.

Le glucinium s'enflamme dans la vapeur de soufre, et produit une masse grise, agglutinée, dont la composition correspond à la formule $Gl^2S^3$. Le sulfure de glucinium hydraté se prépare en versant un sulfhydrate de sulfure alcalin dans du chlorure de glucinium; il se dégage de l'acide sulfhydrique, et l'on voit se précipiter une matière blanche, gélatineuse, qui paraît être du sulfure de glucinium hydraté.

### SULFATE DE GLUCINE. $Gl^2O^3,(SO^3)^3,12HO$.

Ce sel cristallise en gros cristaux octaédriques très solubles, qui contiennent 12 équivalents d'eau.

Il existe plusieurs sulfates basiques de glucine.

### CARBONATE DE GLUCINE. $Gl^2O^3,CO^2,5HO$.

On obtient ce sel basique par précipitation; il est soluble dans un excès de carbonate alcalin.

---

# ZIRCONIUM.

ÉQUIVALENT : Zr = 419,73.

---

### Historique.

Klaproth découvrit en 1789 la zircone (oxyde de zirconium) dans une pierre précieuse de l'île de Ceylan, nommée *zircon*, qui est un silicate de zircone ($Zr^2O^3,SiO^3$) ; il trouva plus tard de la zircone dans l'*hyacinthe*, minéral transparent et d'un rouge foncé, qui présente la même composition que les zircons. Le *malakon* (silicate de zircone hydraté) a été trouvé à Hitteroë (Suède) et à Chanteloube (Haute-Loire).

### Propriétés.

Le zirconium se présente sous la forme d'une poudre noire, qui devient brillante sous le brunissoir; il ne conduit pas l'électricité, et il entre difficilement en fusion. Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme bien au-dessous du rouge, et se transforme en oxyde de zirconium (zircone). Le nitre et le chlorate de potasse ne l'oxydent que lentement, même à la température rouge. Il est au contraire oxydé rapidement lorsqu'on le chauffe avec des alcalis libres ou carbonatés, ou même avec du borax.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique et l'eau régale n'attaquent pas sensiblement le zirconium; l'acide fluorhydrique est le seul acide qui le dissolve rapidement.

### Préparation.

On obtient le zirconium en chauffant au rouge dans un creuset de fer le fluorure double de zirconium et de potassium avec du potassium ; il se forme du fluorure de potassium et du zirconium métallique. La masse est traitée par l'eau ; mais le zirconium, ayant la propriété de rester en suspension dans ce liquide, se laisse laver difficilement. On doit ajouter à l'eau de lavage une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, qui détermine le dépôt du zirconium; ce métal est ensuite débarrassé du chlorhydrate d'ammoniaque par des lavages à l'alcool.

**OXYDE DE ZIRCONIUM (ZIRCONE). $Zr^2O^3$.**

| | | |
|---|---|---|
| $Zr^2$ | 839,46 | 73,67 |
| $O^3$ | 300,00 | 26,33 |
| | 1139,46 | 100,00 |

On ne connaît jusqu'à présent qu'une seule combinaison de zirconium et d'oxygène, à laquelle on donne le nom de *zircone*.

**Propriétés.**

La zircone est blanche, insipide, inodore, insoluble dans l'eau ; lorsqu'on la chauffe, elle devient très dure, et peut alors rayer le verre.

La zircone hydratée, obtenue en précipitant une de ses dissolutions par un alcali, est très soluble dans les acides ; quand on la calcine au rouge naissant, elle produit un vif dégagement de lumière et devient insoluble dans les acides, excepté toutefois dans l'acide sulfurique concentré.

La zircone est légèrement soluble dans le carbonate d'ammoniaque et dans les bicarbonates alcalins.

**Préparation.**

La zircone s'extrait ordinairement des hyacinthes qui se trouvent en abondance dans les sables du ruisseau d'Expailly (Haute-Loire).

On calcine les hyacinthes au creuset d'argent avec trois fois leur poids de potasse. La masse est reprise par l'acide chlorhydrique, et soumise à une évaporation à sec pour séparer la silice. Le résidu est traité par l'eau, qui dissout les chlorures de zirconium et de fer. On précipite le peroxyde de fer et la zircone par l'ammoniaque, et l'on traite ensuite le mélange des deux oxydes par l'acide oxalique, qui dissout l'hydrate de sesqui-oxyde de fer, et laisse la zircone à l'état d'oxalate insoluble. Ce dernier sel soumis à la calcination donne de la zircone pure.

Un autre procédé consiste à évaporer jusqu'à cristallisation la dissolution des chlorures de zirconium et de fer avec un excès d'acide chlorhydrique ; les cristaux de chlorure de zirconium, qui sont insolubles dans l'acide chlorhydrique, sont lavés à plusieurs reprises avec cet acide qui enlève complétement le chlorure de fer. (M. Chevreul.)

On peut obtenir de la zircone complétement exempte de fer au moyen de la méthode suivante : la dissolution des chlorures de zirconium et de fer est évaporée à sec pour chasser l'excès d'acide ; on redissout le résidu dans l'eau pure et l'on plonge dans la liqueur une lame de zinc bien décapée : le métal entre en dissolution, de l'hydrogène se dégage, et toute la zircone se trouve précipitée au bout de très peu de temps sous forme de gelée, tandis que le fer reste en dissolution à l'état de protochlorure.

Quand on a soin d'opérer à l'abri de l'air, la zircone ainsi précipitée ne retient pas de traces d'oxyde de fer ; pour l'obtenir parfaitement pure, il suffit de la recueillir sur un filtre, de la laver à l'eau distillée, de la dissoudre de nouveau dans l'acide chlorhydrique étendu et de la précipiter par un excès d'ammoniaque. (M. Cloez.)

Au lieu d'attaquer les hyacinthes par la potasse, on peut les mêler avec du sucre après les avoir réduites en poudre très fine, carboniser ce

mélange dans un creuset, et le soumettre à l'action d'un courant de chlore dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Il se produit du chlorure de silicium qui se dégage en raison de sa grande volatilité, et du chlorure de zirconium qui se condense dans les parties les moins chaudes du tube. On dissout ce dernier chlorure dans l'eau, et on le purifie comme précédemment. (M. Woehler.)

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE ZIRCONE.

Les sels de zircone ont une saveur astringente, sans arrière-goût métallique. Ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Même réaction.

*Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque.* — Précipité blanc un peu soluble dans un excès de réactif.

*Sulfate de potasse.* — Une dissolution concentrée de ce sel produit au bout de quelque temps un précipité blanc, peu soluble dans l'eau et dans les acides quand il s'est formé à chaud. Cette propriété permet de séparer la zircone de plusieurs autres oxydes, et notamment de l'oxyde de fer.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc (dans le sulfate de zircone et le chlorure de zirconium).

*Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité blanc d'hydrate de zircone. Ce précipité ne se forme pas quand la liqueur contient de l'acide tartrique; on se fonde sur cette propriété pour séparer la zircone du fer dont les dissolutions sont précipitées par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence de l'acide tartrique.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité.

Les sels de zircone présentent une certaine analogie avec ceux d'alumine; toutefois la zircone diffère de l'alumine en ce qu'après avoir été précipitée par l'ammoniaque, elle est insoluble dans un excès de potasse, et soluble dans les bicarbonates alcalins.

L'infusion de noix de galle produit un précipité jaune dans les sels de zircone.

---

# THORIUM OU THORINIUM.

ÉQUIVALENT : Th = 743,86.

Ce métal a été découvert par Berzelius, dans le minéral appelé *thorite*, qui contient 57 pour 100 de thorine (oxyde de thorium), et en outre de la silice, de la chaux, de la magnésie, des oxydes de fer, de manganèse, d'uranium, de plomb, d'étain. Le thorium existe aussi dans le *pyrochlore* et dans la *monazite*.

On prépare le thorium en décomposant par le potassium le chlorure de thorium, ou le fluorure double de thorium et de potassium.

Ce métal présente une grande analogie avec l'aluminium; il n'est oxydé ni par l'eau froide, ni par l'eau chaude; il prend feu dans l'air au-dessous du rouge, et brûle avec un vif éclat. Il est attaqué assez lentement par les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique qui le dissout avec facilité; les alcalis n'exercent aucune action sur lui.

Le thorium ne s'unit qu'en une seule proportion avec l'oxygène pour former la thorine.

**OXYDE DE THORIUM (THORINE).** ThO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Th. . . . . | 743,86 | . . . . . | 88,18 |
| O . . . . . | 100,00 | . . . . . | 11,82 |
| | 843,86 | | 100,00 |

La thorine est blanche, insoble dans l'eau; c'est le plus pesant de tous les oxydes terreux. Sa densité est égale à 9,402. Elle se combine avec l'eau, et forme un hydrate (ThO,HO), qui est insoluble dans les alcalis, soluble dans les carbonates alcalins et dans tous les acides; toutefois la thorine calcinée ne se dissout plus dans les acides, excepté dans l'acide sulfurique.

**Préparation.**

Pour séparer la thorine des autres bases avec lesquelles elle est mélangée, on profite de la propriété que possède le sulfate de thorine d'être moins soluble à chaud qu'à froid; lorsqu'on fait bouillir une dissolution contenant du sulfate de thorine, on voit ce sel se précipiter sous la forme d'une masse blanche, molle et peu compacte. Ce sulfate, fortement calciné, donne de la thorine pure.

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE THORINE.

Les sels de thorine sont incolores ; leur saveur est astringente.

*Potasse.* — Précipité blanc gélatineux, insoluble dans un excès de réactif, ne se colorant pas à l'air.

*Ammoniaque.* — Même réaction.

*Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, surtout quand la dissolution du carbonate alcalin est très concentrée.

*Phosphate de soude, acide oxalique, cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc.

*Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Sulfate de potasse.* — Ce sel précipite la thorine à l'état de sulfate double de thorine et de potasse, surtout lorsque le sulfate de potasse est ajouté en excès.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité blanc d'hydrate de thorine.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité.

La thorine se distingue des autres terres par les caractères suivants :

1° Son sulfate est moins soluble à chaud qu'à froid.

2° Elle diffère de l'alumine et de la glucine en ce qu'elle est insoluble dans la potasse.

3° On la distingue de l'yttria par la propriété qu'elle possède de former un sulfate double, insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse.

4° Elle diffère de la zircone en ce que ses dissolutions sont précipitées en blanc par le cyanoferrure de potassium ; tandis que les dissolutions de zircone ne sont pas précipitées par ce réactif.

5° La thorine se distingue de la magnésie en ce que ses sels, rendus préalablement acides, sont précipités par l'ammoniaque; la magnésie n'est pas précipitée, quand on traite par l'ammoniaque un sel de magnésie avec excès d'acide.

Chauffée au chalumeau avec du borax ou du phosphate de soude et d'ammoniaque, la thorine se dissout en petite quantité, et donne un globule limpide, qui devient d'un blanc laiteux en se refroidissant.

---

# YTTRIUM — ERBIUM — TERBIUM.

ÉQUIVALENT : Y = 402,31.

L'yttrium est à peine connu ; on l'obtient en décomposant le chlorure d'yttrium par le potassium. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire ; mais à une température élevée, il brûle avec une vive incandescence dans l'air ou dans l'oxygène.

Il ne se combine avec l'oxygène qu'en une seule proportion, et forme une base que l'on nomme *yttria*.

L'yttrium est très peu répandu dans la nature. On le rencontre principalement à l'état de phosphate (*thorite*), de tantalate (*yttrotantalite*) et de silicate (*gadolinite*).

### OXYDE D'YTTRIUM (YTTRIA). YO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Y. . . . . | 402,31 | . . . . . | 80,10 |
| O. . . . . | 100,00 | . . . . . | 19,90 |
| | 502,31 | | 100,00 |

Cette base est incolore, d'un blanc de lait après la calcination ; elle se dissout plus lentement dans les acides concentrés que dans les acides étendus : ses dissolutions ont une saveur qui est d'abord franchement sucrée, puis astringente.

L'yttria forme avec l'acide sulfurique un sel incolore, qui cristallise en petits cristaux compactes.

L'azotate d'yttria est blanc et cristallisable.

Le chlorure d'yttrium est déliquescent, et ne paraît pas volatil.

On a donné pendant longtemps le nom d'*yttria* à un corps dans lequel M. Mosander a découvert récemment deux bases nouvelles : l'*erbine* (oxyde d'erbium) et la *terbine* (oxyde de terbium).

L'yttria impure, c'est-à-dire le mélange d'yttria pure, d'erbine et de terbine, se prépare par la méthode que nous allons décrire.

On trouve en Suède, dans une mine de feldspath, un minéral noir, qui a reçu le nom de *gadolinite* (silicate d'yttria et de protoxydes de cérium et de fer).

Cette substance est réduite en poudre, et traitée par l'eau régale ; la liqueur, évaporée à sec, abandonne de la silice sous forme gélatineuse. On reprend par l'eau le résidu de l'évaporation, et l'on verse dans la dissolution, goutte à goutte, de l'oxalate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La glucine et l'oxyde de fer restent en dissolution. Le précipité se compose d'oxalates de cérium, de lanthane, d'yttria,

contenant des traces d'oxalates de manganèse et de chaux. Ces oxalates sont soumis à la calcination et donnent comme résidu un mélange de différents oxydes qui est repris par l'acide chlorhydrique. On fait dissoudre, dans la liqueur acide, du sulfate de potasse jusqu'à saturation : ce sel détermine la précipitation des sulfates doubles de cérium et de lanthane ; on sépare le précipité par filtration, et la liqueur, précipitée par l'oxalate de potasse, donne de l'oxalate d'yttria qui retient encore des traces de manganèse et de chaux.

Pour enlever l'oxyde de manganèse et la chaux, on fait dissoudre l'yttria impure dans de l'acide azotique, on évapore la liqueur à sec, et l'on chauffe légèrement le résidu de manière à transformer l azotate de manganèse en sesqui-oxyde insoluble ; la liqueur filtrée est traitée par l'ammoniaque, qui précipite l'yttria et laisse la chaux en dissolution.

---

## CARACTÈRES COMMUNS AUX MÉLANGES DE SELS D'YTTRIA, D'ERBINE ET DE TERBINE.

*Potasse.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

*Ammoniaque.* — Même réaction.

*Carbonates et bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque.* — Précipité blanc, se dissolvant dans un excès de réactif.

*Acide oxalique.* — Précipité blanc.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc.

*Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité d'hydrate d'yttria.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité.

Pour séparer l'un de l'autre l'yttrium, l'erbium et le terbium, on peut employer les méthodes suivantes :

1° On profite de l'inégale affinité des oxydes de ces métaux pour les différents acides. Si l'on dissout l'yttria impure dans l'acide azotique, et que l'on ajoute lentement de l'ammoniaque dans la liqueur en ayant soin de fractionner les précipités, on obtient des corps qui jouissent de propriétés différentes.

Les oxydes qui se précipitent en premier lieu deviennent d'un jaune foncé par la calcination, tandis que les derniers restent blancs après avoir subi l'action de la chaleur. Les premiers précipités contiennent les oxydes d'erbium et de terbium ; les derniers doivent être considérés comme de l'oxyde d'yttrium presque pur.

2° On peut aussi employer le bi-oxalate de potasse pour séparer ces trois bases, qui se précipitent successivement et dans le même ordre que précédemment, à l'état d'oxalates insolubles. (M. Mosander.)

3° Lorsqu'on agite un mélange d'oxydes d'yttrium, d'erbium et de terbium avec de l'acide sulfurique très étendu, l'oxyde d'yttrium entre d'abord en dissolution, tandis que les oxydes de terbium et d'erbium restent à l'état insoluble. On dissout ces deux derniers oxydes dans l'acide azotique, et l'on sature la liqueur avec du sulfate de potasse. L'oxyde d'erbium se précipite à l'état de sel double peu soluble, tandis que l'oxyde de terbium reste en dissolution dans la liqueur. Il est facile d'isoler ensuite ces deux oxydes de leurs sels doubles au moyen de la potasse, qui les précipite à l'état d'hydrate.

La terbine forme, avec les acides, des sels dont la saveur est sucrée et astringente ; le sulfate et l'azotate cristallisent facilement ; ces sels prennent souvent, par la dessiccation, une teinte améthyste : le sulfate de terbine s'effleurit très facilement.

L'erbine, à l'état anhydre, est d'un jaune foncé. Elle se décolore dans un courant d'hydrogène, et reprend sa coloration jaune quand on la chauffe au contact de l'air. Elle forme avec l'acide sulfurique un sulfate cristallisable, incolore, qui ne s'effleurit pas à l'air ; ce qui permet de la distinguer de la terbine, dont le sulfate est efflorescent.

---

# CÉRIUM. — LANTHANE. — DIDYME.

ÉQUIVALENTS : Ce = 590,80. — La = 588,30. — Di = 620,00?

Le cérium fut découvert en 1809 par Berzelius et Hisinger dans la *cérite* (silicate d'oxyde de cérium). Plus tard, on trouva le cérium dans la *gadolinite*, l'*orthite*, l'*allanite*, l'*yttro-cérite*, le *fluorure de cérium*, etc.

En 1839, M. Mosander découvrit dans la cérite deux nouveaux métaux, qu'il nomma *lanthane* et *didyme*. Ces deux métaux accompagnent toujours le cérium ; mais on trouve plus de lanthane dans les gadolinites, et plus de didyme dans les orthites des environs de Stockholm.

Le cérium, le lanthane et le didyme présentent un très grand nombre de propriétés communes, ce qui rend leur séparation très difficile.

Le cérium, le lanthane et le didyme forment avec l'oxygène des oxydes qui sont irréductibles par l'hydrogène et par le potassium. Le carbone décompose ces oxydes, mais produit en même temps des carbures de cérium, de lanthane et de didyme. Pour isoler ces trois métaux, on décompose leurs chlorures anhydres par le potassium.

Le cérium, le lanthane et le didyme se présentent sous la forme d'une poudre grise, très réfractaire et fixe, acquérant un certain brillant par le frottement, et très oxydable. Ils décomposent l'eau à 100° ; le dégagement d'hydrogène ainsi produit est très rapide. Aussi lorsqu'on a chauffé avec du potassium les chlorures de cérium, de lanthane et de didyme, vaut-il mieux employer l'alcool à 90° centésimaux que l'eau pour enlever le chlorure de potassium et isoler les métaux à l'état de pureté.

Les sels de cérium, de lanthane et de didyme présentent avec les réactifs ordinaires des caractères qui permettent de distinguer ces sels des autres dissolutions salines, mais qui ne suffisent pas pour les différencier les uns des autres.

Nous allons reproduire ici les caractères qui avaient été assignés au mélange de ces trois métaux, à l'époque où l'on considérait les dissolutions de cérium comme ne contenant qu'un seul métal.

## CARACTÈRES COMMUNS AUX MÉLANGES DE SELS DE CÉRIUM, DE LANTHANE ET DE DIDYME.

Ces sels sont sucrés et astringents, sans arrière-goût métallique.

*Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès d'alcali.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité blanc sale, insoluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité.

*Carbonates de soude et de potasse.* — Précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès de carbonate alcalin.

*Oxalates et acide oxalique.* — Précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'acide acétique.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc, pulvérulent, qui se forme même dans des dissolutions très étendues.

*Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Sulfate de potasse.* — Précipité blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau. Dans des liqueurs étendues, ce précipité ne se forme qu'après une agitation prolongée.

Les sulfates de lanthane, de cérium et de didyme sont plus solubles à froid qu'à chaud.

---

### PROTOXYDE DE CÉRIUM. CeO.

| | | |
|---|---|---|
| Ce. . . . . | 590,80 . . . . . | 85,46 |
| O . . . . . | 100,00 . . . . . | 14,54 |
| | 690,80 | 100,00 |

On prépare le protoxyde de cérium CeO à l'état d'hydrate, en précipitant par l'ammoniaque caustique le protochlorure de cérium. Cet oxyde est blanc au moment de sa précipitation et devient jaune au contact de l'air ou par l'action du chlore. Cette propriété permet de distinguer le protoxyde de cérium de l'oxyde de lanthane, qui reste incolore lorsqu'on le soumet à l'influence du chlore.

Le protoxyde de cérium anhydre n'est pas connu à l'état de liberté. Quand on calcine le carbonate de protoxyde de cérium, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et le résidu est du sesqui-oxyde mêlé de protoxyde.

---

### SESQUI-OXYDE DE CÉRIUM. $Ce^2O^3$.

| | | |
|---|---|---|
| $Ce^2$. . . . . | 1181,60 . . . . . | 79,75 |
| $O^3$ . . . . . | 300,00 . . . . . | 20,25 |
| | 1481,60 | 100,00 |

On obtient le sesqui-oxyde de cérium anhydre $Ce^2O^3$ sous la forme d'une poudre d'un rouge brique, en décomposant l'azotate de cérium

par la chaleur ou en traitant par le chlore l'hydrate de protoxyde de cérium ; dans ce dernier cas il n'est pas pur et retient toujours du protoxyde.

L'acide chlorhydrique concentré ne dissout qu'avec difficulté le sesqui-oxyde de cérium qui a subi l'action d'une forte chaleur, mais cet oxyde se dissout rapidement dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. La potasse et la soude caustique sont sans action sur lui.

On obtient l'hydrate de sesqui-oxyde de cérium sous la forme d'un précipité gélatineux, d'un jaune clair, en décomposant par la potasse un sel de sesqui-oxyde de cérium.

Le sesqui-oxyde de cérium, soumis à l'influence de l'hydrogène, produit un oxyde intermédiaire formé de protoxyde et de sesqui-oxyde.

### CARBURE DE CÉRIUM.

Les oxydes de cérium, calcinés avec de l'huile, donnent un carbure métallique qui se présente sous la forme d'une poudre noire très pyrophorique. (M. Laugier.)

Le tartrate et l'oxalate de protoxyde de cérium laissent après leur calcination à l'abri de l'air un résidu insoluble dans les acides qui consiste en carbure de cérium. (M. Mosander.)

### PROTOSULFURE DE CÉRIUM. CeS.

Le protosulfure de cérium a été obtenu : 1° en exposant le carbonate de protoxyde de cérium chauffé au rouge à l'action de la vapeur de sulfure de carbone; 2° en chauffant l'oxyde de cérium avec du sulfure de potassium. Le premier procédé donne un sulfure léger, d'une couleur rouge de minium ; le second fournit un sulfure qui ressemble à l'or mussif pulvérisé. (M. Mosander.)

Le sulfure de cérium se dissout dans l'acide chlorhydrique, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sesquisulfure de cérium correspondant au sesqui-oxyde n'est pas connu à l'état de liberté, mais il existe en combinaison avec d'autres sulfures et forme des sulfosels.

### SULFATES DE CÉRIUM.

Le sulfate de protoxyde de cérium cristallise en petits prismes d'un blanc rose pâle. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double presque insoluble, qui peut même servir à doser le cérium, et qui a pour formule : $(CeO,SO^3),(KO,SO^3)$. Quand on chauffe à l'air libre le sulfate de protoxyde de cérium, il laisse un résidu pulvérulent d'un rouge brique foncé qui est un sous-sulfate de sesqui-oxyde de cérium.

Le sulfate neutre de sesqui-oxyde de cérium $Ce^2O^3,3SO^3$, est d'un jaune-citron. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double d'une belle couleur jaune, qui est insoluble dans un excès de sulfate de potasse.

---

## OXYDE ET SELS DE LANTHANE.

| | | |
|---|---|---|
| La. . . . . | 588,30 . . . . . | 85,48 |
| O . . . . . | 100,00 . . . . . | 14,52 |
| | 688,30 | 100,00 |

Le lanthane se combine en une seule proportion avec l'oxygène, et forme ainsi un composé LaO qu'on prépare en calcinant le carbonate de lanthane. Cet oxyde est pulvérulent, amorphe, d'un blanc légèrement jaunâtre; il ne change pas de teinte lorsqu'on le calcine à l'air. Les acides concentrés ou étendus dissolvent l'oxyde de lanthane, même lorsqu'il a été fortement calciné.

Il se dissout lentement dans les sels ammoniacaux en dégageant de l'ammoniaque. Lorsqu'il est hydraté, il absorbe l'acide carbonique de l'air. Sa réaction est légèrement alcaline; il ramène au bleu le papier de tournesol rougi. Son énergie, comme base, peut être comparée à celle de la magnésie. Quand on laisse l'oxyde de lanthane en contact avec l'eau, il s'hydrate peu à peu, surtout à chaud, augmente de volume et devient d'un blanc de neige. Il forme des sels incolores qui ont une saveur astringente et faiblement sucrée. Les alcalis séparent de ces sels un hydrate d'oxyde de lanthane incolore et gélatineux.

Le *carbure de lanthane* ressemble au carbure de cérium et se prépare de la même manière.

On obtient le *sulfure de lanthane* en exposant l'oxyde de lanthane à une température rouge dans un courant de vapeur de sulfure de carbone.

Les caractères des sels de lanthane se confondent avec ceux que nous avons indiqués en traitant du mélange des sels de cérium, de lanthane et de didyme. L'ammoniaque transforme les sels de lanthane en sous-sels qui rendent l'eau laiteuse : ces sels basiques, exposés à l'air, absorbent de l'acide carbonique, forment du carbonate de lanthane insoluble, et la liqueur redevient claire.

L'*azotate de lanthane* est déliquescent, soluble dans l'alcool ; il cristallise en gros prismes incolores, qui perdent facilement par la chaleur leur eau de cristallisation et se convertissent en une masse transparente et vitreuse; à une température plus élevée, cette masse se transforme en sous-azotate de lanthane, se gonfle beaucoup, décrépite et finit par laisser un résidu d'oxyde de lanthane pur.

Le *sulfate de lanthane* cristallise en prismes incolores, à six faces, terminés par des pyramides à six faces, qui ont pour composition : $LaO,SO^3,3HO$. Ces cristaux sont solubles dans 6 parties d'eau froide et dans 115 à 120 parties d'eau bouillante Une dissolution de ce sel, saturée à 10 ou 12°, se prend presque complétement en une masse composée de longues aiguilles incolores, quand on la porte peu à peu à son point d'ébullition.

Cette propriété permet de séparer le sulfate de lanthane du sulfate de didyme; la solubilité de ce dernier sel est encore très grande à 40 ou 42°, tandis qu'à cette température le sulfate de lanthane exige beaucoup d'eau pour se dissoudre.

On purifie le sulfate de lanthane en le faisant cristalliser à plusieurs reprises à 40°. Ses cristaux sont alors complétement incolores.

## OXYDE ET SELS DE DIDYME.

| | | |
|---|---|---|
| Di. . . . . | 620,00? . . . . . | 86,12 |
| O . . . . . | 100,00 . . . . . | 13,88 |
| | 720,00 | 100,00 |

Le didyme ne forme qu'un seul oxyde qu'on obtient à l'état d'hydrate de couleur violette, en précipitant par la potasse caustique le sulfate de didyme. Cet hydrate se convertit par une calcination prolongée en un oxyde anhydre d'un gris verdâtre.

L'hydrate d'oxyde de didyme est insoluble dans l'eau et dans le carbonate d'ammoniaque. Il se dissout assez facilement dans les acides étendus.

C'est l'oxyde de didyme qui donne quelquefois aux sels de lanthane et de cérium une teinte améthyste, et qui communique une couleur brune aux oxydes de cérium et de lanthane qui sont calcinés au contact de l'air.

L'oxyde de didyme est une base plus faible que l'oxyde de lanthane; il est sans action sur le tournesol rougi par un acide et ne s'hydrate pas lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau ; il se dissout assez facilement dans les acides et donne des dissolutions qui se distinguent de celles de lanthane et de cérium par leur couleur rouge tirant sur le bleu. Ces dissolutions produisent avec l'ammoniaque des sels basiques qui ne passent pas à travers les filtres, comme les sels de lanthane basiques, et qui peuvent être facilement lavés.

Les sels de didyme ne sont pas précipités à froid par le sulfhydrate d'ammoniaque, tandis que ceux de lanthane forment avec le même réactif un dépôt d'hydrate d'oxyde de lanthane. Ils se distinguent facilement au chalumeau des sels de lanthane. Quand on les chauffe au feu de

réduction avec le phosphate de soude et d'ammoniaque, ils donnent un globule d'une couleur rouge nuancée de violet.

L'*azotate de didyme* est déliquescent et cristallise difficilement. Sa dissolution concentrée est sirupeuse et possède une belle couleur rouge tirant sur le bleu.

Le *sulfate de didyme* forme des cristaux rouges à facettes nombreuses, qui se dissolvent dans 5 parties d'eau froide et dans 10 parties d'eau bouillante. Ce sel produit avec le sulfate de potasse un précipité cristallin d'une couleur améthyste, insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse.

### Séparation des oxydes de cérium, de lanthane et de didyme.

Ces trois oxydes sont précipités de leur dissolution dans l'acide chlorhydrique au moyen de la potasse en excès. On fait passer dans la liqueur un courant de chlore, qui transforme le protoxyde de cérium en peroxyde insoluble, et dissout les oxydes de lanthane et de didyme à l'état de chlorure et d'hypochlorite.

Pour séparer les oxydes de lanthane et de didyme, on précipite ces deux oxydes de leur dissolution dans l'acide chlorhydrique au moyen de la potasse; on les dissout dans l'acide sulfurique, et l'on évapore la liqueur à sec pour chasser l'excès d'acide. Le mélange des deux sulfates est repris par l'eau à 10°, et la dissolution est chauffée jusqu'à 40°. Le sulfate de lanthane, étant moins soluble à 40° qu'à la température ordinaire, se précipite sous la forme d'une poudre colorée en rouge par la présence d'une trace de sel de didyme; pour le purifier, on le fait dissoudre dans l'eau froide, et on le précipite de nouveau par l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'il soit devenu parfaitement blanc.

Le sulfate de didyme, qui est resté dans la liqueur, cristallise par l'évaporation en prismes rhomboïdaux, longs et minces.

Le procédé que nous allons indiquer pour le traitement de la cérite convient surtout à la préparation du carbonate de lanthane pur.

La cérite, finement pulvérisée, est mise en ébullition avec 8 ou 10 fois son poids d'eau régale; la dissolution est évaporée à siccité. Le résidu, après avoir été maintenu pendant quelques minutes à 150 ou 200°, est repris par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique; on peut alors séparer la silice par filtration. La liqueur est traitée par un excès d'ammoniaque caustique qui retient en dissolution de la chaux et des traces d'oxyde de cuivre ; le précipité, qui est très abondant, présente à peu près la couleur du sesqui-oxyde de fer. Il contient de l'oxyde de fer, et des oxydes de cérium, de lanthane et de didyme.

On lave ce précipité, et on le fait bouillir avec un excès d'acide oxalique, qui dissout l'oxyde de fer, et forme avec les trois autres oxydes un

précipité blanc, grenu, qui peut être facilement lavé. Ce précipité, calciné au contact de l'air, donne un résidu qu'on dissout dans l'acide azotique concentré et bouillant. Le mélange des trois azotates est ensuite évaporé et calciné ; il laisse les trois oxydes dans un grand état de division, sous la forme d'une poudre rougeâtre qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une grande quantité d'acide azotique étendu de 50 fois son poids d'eau. L'oxyde de lanthane seul se dissout, ou n'entraîne avec lui que des traces des deux autres oxydes. Pour enlever au résidu la petite quantité d'oxyde de lanthane qu'il retient encore, on le dissout une seconde fois dans l'acide azotique concentré et bouillant, on évapore et l'on calcine les azotates ainsi formés ; on traite ensuite ce nouveau résidu par l'acide azotique très faible, qui dissout alors tout l'oxyde de lanthane.

Les dissolutions d'azotate de lanthane sont décomposées par un grand excès de carbonate d'ammoniaque, qui produit un précipité blanc de carbonate de lanthane. Ce précipité, d'abord amorphe, se change en peu de jours en une masse de paillettes blanches, d'un aspect brillant et micacé. On les lave, et on les sèche à une douce chaleur.

Le résidu, insoluble dans l'acide azotique faible, est traité par l'acide chlorhydrique bouillant, qui dissout l'oxyde de didyme, et laisse l'oxyde de cérium.

Ce dernier oxyde, mis en ébullition avec de l'acide chlorhydrique mêlé d'alcool, se dissout à l'état de protochlorure en dégageant du chlore.

Les oxydes qui proviennent de la calcination à l'air des oxalates de cérium, de lanthane et de didyme, traités directement par l'acide azotique faible, s'attaquent mal et cèdent d'ailleurs à cet acide après une action prolongée de l'oxyde de lanthane mêlé d'oxyde de cérium. C'est pour cette raison qu'on doit opérer sur le résidu de la calcination des azotates.

Le carbonate de lanthane peut être considéré comme pur quand il est blanc, cristallin, qu'il ne laisse pas dégager d'oxyde de carbone par la calcination, et que l'oxyde qu'il donne par la calcination se dissout entièrement dans l'acide azotique étendu de 100 fois son volume d'eau.

Lorsqu'on opère sur une quantité de cérite un peu considérable, il est avantageux d'employer le procédé suivant : On mélange la cérite pulvérisée avec de l'acide sulfurique, de manière à en former une pâte épaisse qu'on dessèche dans une capsule de porcelaine ; une réaction très vive se produit, l'acide en excès se vaporise en grande partie ; on obtient ainsi une poudre blanche et sèche qu'on calcine longtemps à une température un peu inférieure au rouge. La masse, reprise par l'eau froide, donne une dissolution des trois sulfates de cérium, de lanthane et de didyme, et un

résidu composé principalement de silice et d'oxyde de fer. La liqueur, soumise à l'ébullition, laisse précipiter les sulfates qu'on purifie ensuite à la manière ordinaire. (M. Marignac.)

A la suite des métaux alcalins et terreux, et avant de commencer l'histoire des métaux proprement dits, nous croyons devoir placer quelques notions générales sur des industries fort importantes, telles que la préparation de la poudre à tirer, la fabrication du verre, des poteries, la préparation des mortiers et des ciments, qui se rattachent à l'histoire des métaux que nous avons étudiés précédemment.

# POUDRE A TIRER.

## COMPOSITION DE LA POUDRE.

La poudre est un mélange intime de nitre, de soufre et de charbon. On en distingue trois espèces principales : la *poudre de guerre*, la *poudre de chasse* et la *poudre de mine*.

La poudre de chasse fabriquée dans les poudreries de l'État est formée de :

| | |
|---|---|
| Nitre | 78,0 |
| Charbon | 12,0 |
| Soufre | 10,0 |
| | 100,0 |

La poudre de mine contient :

| | |
|---|---|
| Nitre | 62 |
| Charbon | 18 |
| Soufre | 20 |
| | 100 |

Le dosage des poudres de guerre est à peu près le même dans tous les pays. On conçoit qu'il n'y ait que de faibles variations dans la composition d'un produit tel que la poudre de guerre, qui doit remplir certaines conditions invariables.

Le tableau suivant fait connaître la composition des poudres de guerre employées dans les différents pays :

| | NITRE. | CHARBON. | SOUFRE. |
|---|---|---|---|
| France, Prusse, États-Unis d'Amérique | 75,00 | 12,50 | 12,50 |
| Angleterre | 75,00 | 15,00 | 10,00 |
| Russie | 73,78 | 13,59 | 12,63 |
| Autriche | 76,00 | 11,50 | 12,50 |
| Espagne | 76,47 | 10,78 | 12,75 |
| Suisse (poudre ronde) | 76,00 | 14,00 | 10,00 |
| Hollande | 70,00 | 16,00 | 14,00 |
| Suède | 75,00 | 9,00 | 16,00 |
| Chine | 75,00 | 14,40 | 10,60 |

### Propriétés de la poudre.

On sait que la poudre s'enflamme facilement sous l'influence de la cha-

leur, et qu'elle développe presque instantanément un volume considérable de gaz qui agit alors comme un ressort énergique qui se débanderait subitement.

Il est facile de se rendre compte de l'effet dynamique de la poudre et de la grande quantité de gaz qu'elle produit ; supposons en effet que l'on soumette à une température élevée un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon, la formule suivante démontre que dans cette combustion il se forme du sulfure de potassium et une quantité considérable de gaz :

$$KO,AzO^5 + C^3 + S = KS + \underbrace{Az}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{3CO^2}_{6\text{ vol.}}$$

Il serait possible d'augmenter la quantité de gaz produite en introduisant dans la poudre assez de charbon pour transformer en oxyde de carbone tout l'acide carbonique qui doublerait ainsi de volume ; mais on diminuerait beaucoup la chaleur produite par la combustion, et nous verrons plus loin que l'élévation de la température, au moment de la détonation, exerce une grande influence sur l'effet dynamique de la poudre.

La formule $KO,AzO^5 + C^3 + S$ correspond aux nombres suivants :

| | |
|---|---|
| Nitre | 74,84 |
| Charbon | 13,32 |
| Soufre | 11,84 |

En comparant ces nombres théoriques avec les nombres donnés par la pratique, on reconnaît qu'ils se confondent presque exactement ; en effet, la poudre de guerre a pour composition :

| | |
|---|---|
| Nitre | 75,00 |
| Charbon | 12,50 |
| Soufre | 12,50 |

On pourrait donc considérer la poudre à tirer comme un mélange à proportions définies, dont la combustion doit donner naissance à 1 équivalent de sulfure de potassium, à 2 volumes d'azote et 6 volumes d'acide carbonique. Mais les produits de la combustion de la poudre ne sont pas aussi simples ; il se forme, indépendamment de ces trois corps, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène carboné, du sulfure de carbone, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium et de la vapeur d'eau, etc.

Les proportions des corps employés dans le dosage de la poudre ne sont pas les seules conditions qui font varier le volume des gaz développés au moment de la combustion ; l'état physique d'une poudre exerce aussi une grande influence sur ses effets balistiques : il est donc utile d'étudier avec soin les propriétés physiques de la poudre. On doit à M. Piobert des considérations importantes sur les propriétés et les effets de la poudre, que nous reproduirons ici en partie.

Les grains de poudre doivent présenter une dureté assez grande pour que les frottements et les chocs qu'ils éprouvent pendant les transports et dans la confection des munitions ne produisent pas une quantité considérable de poussier qui nuirait à la rapidité de l'inflammation de la poudre.

Une bonne poudre doit être assez dure pour ne pas s'égrener entre les doigts et ne pas les tacher.

Lorsque les grains de poudre n'ont point éprouvé de lissage, le plus léger frottement suffit pour en détacher une quantité considérable de *pulvérin* qui diminue beaucoup l'effet balistique de la poudre.

Le lissage enlève les aspérités des grains et leur donne du lustre et du poli en durcissant leur surface : toutefois le lissage ne doit pas être trop prolongé, parce que le grain deviendrait moins facile à enflammer et ne serait plus homogène, surtout si le lissage était opéré sur un grain très humide.

Le grenage fait varier les qualités de la poudre : en comparant de la poudre grenée et de la poudre en masse, on reconnaît que la poudre grenée s'enflamme presque instantanément, parce que la flamme pénètre dans les interstices qui séparent les grains, tandis que la poudre en masse brûle lentement et par couches. Une poudre en masse placée dans une arme ferait *long feu*.

La grosseur du grain doit être appropriée à la nature de l'arme ; dans les petites armes, on emploie toujours des poudres à grains fins.

La grosseur des grains varie avec les espèces de poudres et leur mode de fabrication.

Nous indiquerons ici le nombre de grains contenus dans un gramme de différentes poudres :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Poudre de guerre | à canon | fabriquée par le procédé des | pilons. . . . . | 388 |
| | à mousquet | — | pilons. . . . . | 2023 |
| Poudre de chasse | fine. . . . | — | pilons. . . . . | 12880 |
| | | — | tonnes. . . . . | 14840 |
| | superfine. | — | pilons. . . . . | 27234 |
| | | — | tonnes. . . . . | 29800 |
| | | — | meules . . . . . | 41400 |
| | royale . . | — | tonnes. . . . . | 58550 |
| | | — | meules . . . . . | 48500 |

Le grain de la poudre de guerre doit être anguleux, dur et sec ; son diamètre varie de $2^{mm},5$ à $1^{mm},4$ pour la poudre à canon, et de $1^{mm},4$ à $0^{mm},6$ pour la poudre à mousquet. Le grain doit résister à une pression modérée, et ne pas laisser de poussière lorsqu'on le fait glisser sur la main. La densité apparente de la poudre, prise au *gravimètre*, doit être au moins 0,800 pour la poudre à canon, et 0,790 pour la poudre à mousquet. On appelle *gravimètre* une mesure d'un décimètre cube, que

l'on remplit au moyen d'un entonnoir qui s'y adapte, et qui verse la poudre d'une manière uniforme. Le poids du litre de poudre, non tassée, que contient cette mesure est la *densité gravimétrique*.

Le grain de la poudre de chasse fine doit être dur, anguleux, bien égalisé et lissé : son diamètre est compris entre 1 millimètre et 1/2 millimètre ; pour la poudre superfine, entre 1/2 millimètre et 1/4 de millimètre ; pour la poudre royale, entre $0^{mm},25$ et au-dessous. La densité gravimétrique doit être de $0^{k},900$ au moins pour les trois espèces de poudre de chasse.

Le grain de la poudre de mine est semblable au grain de la poudre à canon ; on lui donne quelquefois un certain degré de lissage : la plus grande partie de la poudre de mine qu'on fabrique depuis quelques années est ronde. On l'essaie au mortier-éprouvette ; la charge est la même que pour la poudre de guerre, la portée est au moins de 190 mètres ; la vitesse initiale serait de 300 mètres seulement, si on la déterminait au pendule.

La densité exerce beaucoup d'influence sur les qualités des poudres. Les poudres denses s'enflamment moins facilement que les poudres légères et poreuses ; mais elles donnent moins de déchet dans le transport.

Les poudres qui émettent leur gaz trop rapidement sont nommées *brisantes ;* elles portent une grande partie de leur effet sur les parois de l'arme, qu'elles peuvent faire éclater sans que leur puissance balistique s'accroisse dans une proportion considérable. Elles ont sous ce rapport de l'analogie avec les fulminates de mercure et d'argent, et avec l'or fulminant.

Les causes qui contribuent à rendre les poudres brisantes sont l'emploi d'un charbon trop inflammable, la légèreté du grain, une compression trop peu énergique dans la préparation du mélange intime de nitre, de soufre et de charbon.

Un charbon de bois dur donne des poudres peu inflammables.

Une bonne fabrication doit donc observer un certain rapport entre l'état du charbon, la densité de la poudre et la grosseur du grain.

Le même mélange de nitre, de soufre et de charbon produit une poudre de bonne qualité, ou bien une poudre brisante, suivant la grosseur, la forme, la densité du grain. C'est en faisant varier ces diverses conditions que l'on obtiendra une poudre d'une qualité voulue.

La meilleure poudre est celle qui s'enflamme complétement avant que le projectile soit sorti de l'arme, et dont la combustion se fait successivement à mesure que le projectile se déplace ; il se produit dans ce cas une force accélératrice dont l'intensité va toujours en augmentant, et qui agit d'une manière continue pendant un temps appréciable ; il ne faut pas que cette force cesse avant que le projectile soit sorti de l'arme.

Une bonne poudre doit brûler rapidement sans laisser de résidu appréciable sur une feuille de papier, qu'elle ne doit pas enflammer.

La poudre détone lorsqu'elle est enflammée par une étincelle électrique, un choc violent, le contact d'un corps en ignition ou par une chaleur d'environ 300° : la flamme de l'alcool ou celle de l'hydrogène ne suffisent pas toujours pour produire l'inflammation de la poudre.

La poudre s'enflamme dans un briquet pneumatique avant que le volume de l'air soit réduit au douzième du volume primitif.

On a cru pendant longtemps que le choc du fer contre un corps très dur pouvait seul enflammer la poudre; mais l'expérience a prouvé que les chocs du cuivre contre le cuivre, du fer contre le marbre, peuvent également la faire détoner.

Le choc d'une balle de plomb lancée par un fusil enflamme la poudre placée sur du plomb ou même sur du bois.

Différentes causes peuvent favoriser ou retarder l'inflammation de la poudre : les poudres humides brûlent toujours plus lentement que les poudres sèches ; les poudres anguleuses s'enflamment plus rapidement que les poudres rondes; les poudres non lissées sont plus inflammables que les poudres lissées.

La poudre ne s'enflamme que lorsqu'on la porte subitement à une température élevée ; si on la soumet à l'action d'une chaleur dont l'intensité augmente progressivement, le soufre qu'elle contient fond et se sépare du mélange. On peut même distiller le soufre en chauffant la poudre dans le vide ou dans un gaz qui n'exerce aucune action sur elle.

Le charbon ayant la propriété d'absorber l'humidité en raison de sa porosité, la poudre, quelle qu'en soit la qualité, ne peut être conservée parfaitement sèche, même dans les meilleurs magasins : l'eau, en pénétrant dans le grain de la poudre, détermine l'efflorescence du salpêtre à la surface du grain, détruit l'intimité du mélange et l'agrégation des composants, et par suite fait varier les effets balistiques de la poudre.

Les poudres fabriquées avec du salpêtre pur absorbent l'humidité avec d'autant plus de rapidité et en quantité d'autant plus grande, qu'elles contiennent plus de charbon et qu'elles ont formé plus de poussier ; l'absorption de l'humidité est plus grande pour les poudres fabriquées avec du charbon roux que pour celles qui sont faites avec du charbon noir.

Dans les magasins secs, les poudres ordinaires contiennent 0,5 à 0,6 pour 100 d'humidité quand le salpêtre est très pur ; lorsque la poudre est exposée pendant plusieurs mois dans des lieux très humides, elle absorbe une quantité d'humidité beaucoup plus grande.

En général, la poudre à grains très fins absorbe l'humidité plus rapidement que la poudre à gros grains.

Le résidu solide de la combustion de la poudre forme dans l'arme une crasse qui augmente d'épaisseur à chaque coup. Cet inconvénient est très grave surtout pour la poudre de chasse et la poudre de mousqueterie, et ne permet pas de faire un feu vif pendant un certain temps.

La quantité de crasse que produit une poudre dépend de la pureté de ses composants et de leurs proportions. Un excès de soufre, une trituration incomplète, sont des causes d'encrassement; le degré de siccité et la rapidité de la combustion exercent aussi une grande influence sur l'encrassement.

Les poudres à très gros grains ou les poudres employées humides laissent, en brûlant, beaucoup de crasse.

Les produits de la détonation de la poudre sont solides et gazeux.

Les produits solides sont, comme nous l'avons dit précédemment, du sulfuré de potassium, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium ; ces différents corps se trouvent en grande partie entraînés par les produits gazeux et même volatilisés par la haute température qui résulte de la détonation de la poudre.

On a essayé de déterminer la nature des gaz provenant de la combustion de la poudre, en tassant de la poudre dans une petite cartouche de cuivre, l'enflammant et la portant aussitôt sous une cloche remplie de mercure : on obtient ainsi un mélange gazeux formé principalement d'acide carbonique, d'azote et d'oxyde de carbone. Toutefois nous ferons observer que les gaz qui se produisent ainsi ne peuvent être comparés à ceux qui prennent naissance dans les armes, parce que les conditions de combustion ne sont pas les mêmes.

Gay-Lussac a analysé les gaz de la poudre en faisant tomber de la poudre grain à grain dans un tube incandescent : les gaz ainsi produits étaient formés de 53 parties d'acide carbonique, 5 d'oxyde de carbone, et 42 d'azote.

M. Chevreul, en faisant brûler, sous une cloche pleine de mercure, de la poudre de guerre pulvérisée et tassée dans un petit tube de cuivre, a trouvé pour 100 parties de gaz, en volumes :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 45,41 |
| Azote | 37,53 |
| Gaz nitreux | 8,10 |
| Hydrogène sulfuré | 0,59 |
| Hydrogène carboné | 3,50 |
| Oxyde de carbone | 4,87 |
| | 100,00 |

Ces gaz contenaient en outre une certaine quantité de vapeur d'eau.

La quantité de gaz que produit la poudre en brûlant est sujette à des variations dont la cause n'a pas encore été bien appréciée; théoriquement la quantité de gaz produit par la combustion de la poudre devrait être de 35 litres environ par 100 grammes de poudre à la température de zéro et sous la pression de 0,76.

Un litre de poudre pesant 900 grammes a donné 450 litres de gaz, supposés sous la pression de $0^{m},76$ et à la température de zéro. (Gay-Lussac.)

Au moment où l'explosion a lieu, les gaz se trouvant portés à une température très élevée qui les dilate considérablement, on peut admettre que 1 volume de poudre donne en brûlant au moins 2000 volumes de gaz.

La température produite au moment de l'explosion est très élevée, elle doit être évaluée à plus de 1200°. Elle est suffisante pour faire fondre l'or, les pièces de monnaie, le cuivre rouge; elle ne détermine pas la fusion du platine.

Pour que cette température atteigne son maximum, il faut que la combustion de la poudre se fasse très rapidement, afin que la chaleur agisse sur le mélange gazeux, le dilate et augmente ainsi sa force élastique.

Nous allons maintenant indiquer les conditions que doivent présenter les différentes substances qui entrent dans la composition de la poudre.

### NITRE.

Ce corps est toujours livré aux poudreries françaises par les raffineries de l'État, dans un état de pureté presque absolue; il ne doit jamais contenir plus de 3 millièmes de sels étrangers.

En France, on emploie le nitre en petits cristaux; en Angleterre, on donne la préférence au nitre fondu, qui se laisse pulvériser plus facilement et se conserve mieux.

### SOUFRE.

On emploie en France le soufre distillé et recueilli en masses dans des barils, où on le coule pendant qu'il est liquide. Le soufre fondu est préféré à la fleur de soufre, qui n'est jamais pure et contient une certaine quantité d'acide sulfurique et d'acide sulfureux. Tout le soufre destiné à la fabrication des diverses espèces de poudre provient de la raffinerie de Marseille.

### CHARBON.

Le choix et la préparation du charbon sont d'une grande importance dans la fabrication de la poudre.

Tous les bois ne sont pas également propres à fournir du charbon pour la poudre.

Le bois de bourdaine est presque exclusivement employé en France pour la préparation du charbon destiné aux poudres de guerre et de chasse. Les bois de bourdaine, de peuplier, d'aune, de tremble, de tilleul et de saule, sont à peu près également propres à la préparation du charbon qui doit entrer dans la composition de la poudre de mine. Au besoin, les charbons de ces diverses espèces de bois serviraient pour toutes les poudres.

On coupe les pousses de bourdaine lorsqu'elles ont cinq ou six ans au plus; on leur enlève l'écorce, qui laisse en brûlant plus de cendre que

l'aubier, et l'on choisit les brins dont le diamètre varie entre $0^{m},015$ et $0^{m},030$.

Le charbon est préparé en *fosses* ou en *vases clos*.

Dans la carbonisation en fosses, on établit une fosse de 3 mètres de long et 12 décimètres de profondeur, dont les parois sont de briques ; on y introduit des bottes de bois du poids de 15 kilogrammes, soutenues par une perche longitudinale, en laissant dans la fosse un vide que l'on remplit avec des branchages. On y met le feu, qui bientôt se répand dans la masse et détermine l'affaissement du bois. A mesure que le vide se produit, on le remplit avec de nouvelles bottes de bois, de manière à combler la fosse.

Quand la combustion ne s'opère plus avec flamme, on considère la carbonisation comme achevée ; pour arrêter la combustion, on recouvre la fosse d'une couverture mouillée ou d'un couvercle de tôle, puis d'une certaine quantité de terre. La fosse ne peut être vidée que deux ou trois jours après que le feu est éteint : sans cette précaution, le charbon, encore chaud, s'enflammerait à l'air.

Ce procédé donne du charbon qui a besoin d'être trié avec le plus grand soin, pour en séparer les corps étrangers, et les parties mal cuites que l'on nomme *brûlots* ou *fumerons*.

Le rendement en charbon propre à la fabrication de la poudre est de 20 pour 100.

Les parois des fosses, qui sont de briques, se dégradent rapidement. La direction des poudres a adopté des chaudières de fonte, sur lesquelles on place un couvercle de tôle pour étouffer le feu. C'est ainsi qu'on prépare maintenant tout le charbon destiné aux poudres de guerre.

### Carbonisation en vases clos.

Cette opération s'exécute en chauffant le bois dans des cylindres de fonte, semblables à ceux qu'on emploie pour la fabrication du gaz de l'éclairage.

Les matières volatiles se dégagent par un tube, qui les dirige dans une cheminée. La distillation se fait à une température qui n'atteint jamais le rouge. Elle doit être conduite lentement lorsqu'on veut préparer du charbon pour la poudre de choix : la distillation du bois, pour la poudre royale, dure environ douze heures. On obtient ainsi du *charbon roux*. C'est un charbon qui contient beaucoup d'hydrogène et d'oxygène, et qui est plutôt du bois torréfié réduit à l'état de fumeron, que du charbon pur. Le charbon roux ne contient pas plus de 70 à 72 pour 100 de carbone.

100 parties de bois sec donnent environ 40 parties de charbon roux.

Le prix de revient de ce dernier charbon est moins élevé que celui du charbon de fosse ou de chaudière. Si l'on a conservé en France l'ancien

procédé des fosses, c'est que l'on a remarqué que les premières poudres de guerre, faites avec du charbon distillé, détérioraient les bouches à feu plus promptement que les poudres anciennes. A la suite de ces essais, qui inspirèrent des craintes pour la conservation du matériel de l'artillerie, le conseil supérieur de cette arme décida qu'on devait abandonner pour les poudres de guerre tous les nouveaux procédés, qui paraissaient donner aux poudres une énergie dépassant la limite de résistance des canons (1).

On a fabriqué dans ces dernières années du charbon à la vapeur, par un procédé analogue à celui qu'on emploie pour revivifier le noir animal dans les raffineries de sucre. On fait arriver un courant de vapeur d'eau portée à une haute température sur le bois renfermé préalablement dans un vase muni de tubes d'introduction et de dégagement. Le courant de vapeur est réglé par le jeu d'un robinet qui permet d'arrêter la carbonisation au point où on le désire. Ce procédé est en usage à la poudrerie de Welteren, en Belgique.

## FABRICATION DE LA POUDRE.

Les poudres de guerre fabriquées par l'État se divisent en deux espèces : l'une, appelée *poudre à canon*, est destinée à l'artillerie ; l'autre, appelée *poudre à mousquet*, est destinée aux armes de l'infanterie et de la cavalerie.

Ces deux variétés de poudre de guerre ont la même composition et le même dosage, et passent par les mêmes manipulations : la grosseur du grain, qui est moindre pour la poudre à mousquet, en fait toute la différence.

La fabrication de la poudre se fait par différents procédés que nous décrirons successivement.

### I. PROCÉDÉ DES PILONS.

Le mélange des trois éléments de la poudre s'effectue au moyen des pilons dans des mortiers de bois. Ce mode de trituration est très ancien. Quoiqu'il ne donne pas un mélange aussi intime que les nouveaux procédés qui sont employés pour les poudres de chasse, on y est revenu pour les poudres de guerre, à cause des dégradations que l'on a signalées

(1) A l'époque où ces expériences furent faites, on changea non seulement le mode de préparation du charbon, mais encore les procédés de fabrication de la poudre : aussi plusieurs officiers d'artillerie pensent-ils que la détérioration des armes qui a été constatée n'est peut-être pas due à l'état du charbon entrant dans la confection des poudres, mais plutôt au mode de fabrication des poudres soumises aux essais.

dans les canons de bronze chargés avec des poudres faites par les nouveaux procédés de trituration.

Les moulins à pilons de la poudrerie d'Angoulême se composent de deux batteries séparées de six pilons chacune, mises en mouvement par une même roue hydraulique. Dans d'autres poudreries, chaque moulin se compose de deux batteries de 8 ou de 10 pilons chacune (pl. XIX, fig. 6).

Les pilons sont formés de pièces de bois de hêtre du poids de 20 kilogrammes environ, garnies à leur extrémité d'une boîte piriforme, pesant 20 kilogrammes, faite avec un alliage de cuivre et d'étain dans la proportion de 80 de cuivre pour 20 d'étain.

Ces pilons battent 55 coups à la minute, et tombent d'une hauteur de $0^{m},40$ environ. Les mortiers sont creusés dans une forte pièce de bois de chêne, que l'on nomme *pile* à mortiers ; le fond de chaque mortier, qui doit offrir une grande résistance, est formé par une bille de bois debout. Chaque pilon fabrique 10 kilogrammes de poudre par jour : chaque moulin en produit donc 120 kilogrammes. Les moulins étant au nombre de 7, fournissent 840 kilogrammes de poudre par jour.

La mise en composition commence par le battage du charbon : le charbon prenant feu quelquefois spontanément, il serait imprudent de le faire triturer en présence d'un mélange explosible. Le soufre même n'est introduit dans les mortiers que préalablement pulvérisé et tamisé. Cette pulvérisation s'opère dans des tonnes de trituration dont il sera parlé à propos de la poudre de chasse.

Lorsque le charbon a été battu pendant 20 minutes, on introduit dans chaque mortier, pour $1^{kil.},25$ de charbon, $7^{kil.},50$ de salpêtre, et $1^{kil.},25$ de soufre. Les trois matières sont triturées ensemble, incorporées et comprimées par un battage dont la durée est de onze heures. Ce battage est interrompu d'heure en heure par des *rechanges*, qui sont au nombre de huit. L'opération du rechange, qui consiste à changer la matière de mortier, empêche que le *culot* immobile qui se forme toujours au fond du mortier ne prenne, sous le choc du pilon, un degré d'échauffement qui serait dangereux.

Après le huitième rechange, le battage continue deux heures sans interruption. La matière doit être humide pour prendre corps ; les arrosages se succèdent à certaines époques du battage : le premier, qui est fait sur le charbon, est de $0^{kil.},75$ ; le deuxième, que l'on fait au commencement du battage du mélange, est de $0^{kil.},50$ ; enfin les deux derniers, qui sont chacun de $0^{kil.},25$, ont lieu après le cinquième et le septième rechange.

La matière, en sortant des pilons, forme une pâte humide que l'on nomme *galette*. La galette, avant d'être grenée, est soumise à deux opérations préliminaires, le *guillaumage* et l'*essorage*.

La première opération a pour but de réduire la galette en petits mor-

ceaux qui facilitent son essorage. On la fait passer à travers un crible de peau appelé *guillaume*, dont les trous ont un diamètre de 8 millimètres environ. L'ouvrier, par un mouvement de va-et-vient imprimé au crible, donne un mouvement circulaire à un tourteau de bois dur, de forme lenticulaire, placé sur le crible; ce tourteau concasse la galette.

L'essorage consiste à exposer la matière au contact de l'air et dure plus ou moins longtemps, suivant l'état hygrométrique de l'atmosphère; il a pour objet de faciliter le grenage, parce que les matières trop humides obstruent les grenoirs.

Le grenage donne à la poudre un grain uniforme. Il se fait au moyen du tourteau de bois dans des cribles de peau, dont les trous ont $2^{mm.},40$ de diamètre pour la poudre à canon et $1^{mm.},50$ pour la poudre à mousquet.

On élimine le *fin grain* ou *poussier*, en le faisant passer à travers des *perces* plus petites.

Après ces diverses manipulations, la poudre est soumise à la dessiccation. On la sèche en plein air quand le temps est beau; mais le plus souvent la dessiccation se fait à la sécherie artificielle. Le séchage à l'air dure douze heures environ pour la poudre à canon et un peu moins de douze heures pour la poudre à mousquet. La durée de la dessiccation varie du reste avec la saison et la température.

Pour le séchage artificiel, on étend la poudre sur des draps fixés au-dessus de vastes caisses, dans l'intérieur desquelles on lance de l'air chaud; cet air chaud s'échappe à travers la couche de poudre, et se charge de son humidité. L'épaisseur de la couche de poudre étendue sur les draps du séchoir n'excède pas $0^{m.},02$.

L'air qui pénètre dans les caisses s'échauffe en passant dans un cylindre de cuivre par une multitude de petits tubes qui le traversent dans toute sa longueur. Entre ces tubes circule constamment de la vapeur d'eau; de telle sorte que l'air, qui a pénétré froid dans le cylindre, est porté en sortant à une assez haute température.

La vapeur d'eau s'écoule par un tuyau placé à l'extrémité du cylindre, et se déverse dans un condenseur, dont les eaux sont ramenées dans la chaudière qui fournit la vapeur.

Ce mode de séchage est beaucoup plus expéditif que le premier; il n'exige que six heures pour sécher une couche de $0^{m.},02$ d'épaisseur.

L'humidité, en se dégageant de la poudre, produit une quantité notable de poussier, qui rendrait la poudre salissante et nuirait à ses effets balistiques.

L'*époussetage* est l'opération par laquelle on sépare le poussier. L'époussetage est la dernière manipulation que subit la poudre; il ne reste plus alors qu'à l'essayer et ensuite à l'embariller.

Les barils de poudre contiennent les uns 50 kilogrammes, les autres

100 kilogrammes. Ces barils pleins de poudre sont eux-mêmes renfermés dans des barils plus grands qu'on appelle *chapes*.

### II. PROCÉDÉ DES TONNES.

Ce procédé est employé pour la fabrication de la poudre de chasse et pour celle de la poudre de mine.

Les poudres de chasse se divisent en trois espèces : la *poudre fine*, la *poudre superfine* et la *poudre royale*. Ces poudres ont la même composition et sont formées de :

| | |
|---|---|
| Salpêtre | 78 |
| Charbon | 12 |
| Soufre | 10 |
| | 100 |

Dans quelques poudreries, on se sert encore du procédé des pilons pour incorporer les éléments de la poudre de chasse.

A Angoulême et au Bouchet, le procédé mis en usage aujourd'hui est le procédé des tonnes, qui a sur celui des pilons l'avantage d'exiger moins de temps, moins de surveillance et aussi moins de capital fixe.

On pulvérise les éléments de la poudre de chasse en les faisant tourner dans des tonnes avec de petites gobilles de bronze.

Le charbon qu'on fait entrer dans la composition de la poudre de chasse fine est le charbon de bourdaine. Mais ce charbon est de deux espèces : l'une est du charbon fait en plein air dans des chaudières ; l'autre est obtenue par le procédé de distillation qui a été décrit précédemment.

Les tonnes de trituration sont des cylindres mobiles autour d'un axe horizontal, dont les parois sont formées de morceaux de cuir fixés, soit à des bandes de bois qui forment saillie à l'intérieur, soit à des feuilles de tôle déformées de distance en distance de manière à présenter extérieurement leur concavité. Ces *saillies* intérieures sont destinées à retenir les gobilles, qui opèrent la trituration d'autant mieux qu'elles retombent de plus haut.

La trituration simultanée des trois éléments présenterait quelques dangers ; aussi commence-t-on par les triturer deux à deux dans les tonnes. D'une part, on triture le salpêtre avec une faible partie du charbon ; d'une autre part, le soufre est trituré avec le reste du charbon.

Aucun de ces deux mélanges binaires n'est explosible.

A Angoulême, les tonnes renferment chacune 250 kilogrammes de gobilles ; la charge par tonne est de 200 kilogrammes de matière pour le mélange binaire salpêtre et charbon, et de 170 kilogrammes pour le

deuxième mélange. Les tonnes font 20 tours à la minute. La durée de la trituration est de six heures pour le premier mélange, de douze heures pour le second.

Des tonnes semblables, appelées *tonnes mélangeoirs*, servent à faire un mélange ternaire avec ces deux mélanges binaires ; c'est cette opération qui présente le plus de danger : la charge par tonne est de 100 kilogrammes de gobilles et de 100 kilogrammes du mélange, auquel on donne le nom de *composition*, parce qu'il renferme les trois éléments de la poudre. On le triture pendant six heures.

Au sortir des *mélangeoirs*, la composition est à l'état de poudre impalpable. Pour qu'elle puisse être grenée, il faut l'humecter d'abord, et lui donner ensuite de la consistance par une compression. On mouille la poudre en l'arrosant de 4 pour 100 d'eau, et on la *marche* avec des sabots afin de bien répartir toute l'humidité dans toute la masse.

Après cette opération, on porte la poudre au laminoir, où elle est transformée en *galette*. La poudre, déposée sur une toile sans fin, passe entre deux cylindres animés d'un mouvement de rotation très lent ; elle est soumise à une pression qui varie de 1000 à 1500 kilogrammes.

Cette pression transforme la poudre en une galette susceptible d'être grenée.

On la guillaume d'abord, puis on la grène à une perce d'un diamètre de $1^{mm},20$. Avant de la tamiser pour lui enlever le fin grain, on la fait essorer pendant une demi-heure ; sans cette précaution, elle empâterait les trous du tamiseur. L'opération du tamisage ne se fait pas à bras comme pour les poudres de guerre, mais dans des tonnes de soie animées d'un mouvement de rotation de 20 tours par minute.

Vient ensuite l'opération du *lissage*, qui a pour but de donner à la poudre de la densité et du lustre. On l'exécute en faisant tourner dans des tonnes de bois la poudre mêlée de gros grains de poudre de chasse humectés de 12 pour 100 d'eau. La poudre acquiert d'autant plus de lustre que le gros grain est plus humide.

Dans cette opération, l'eau dissout un peu de salpêtre qui se dépose ensuite à la surface du grain et lui donne un éclat micacé. Après le lissage, on enlève les gros grains avec un crible qui ne laisse passer que les grains du diamètre voulu pour la poudre de chasse.

Enfin la poudre de chasse est, comme la poudre de guerre, séchée et époussetée. Le séchage à l'air libre ne dure pas plus de deux heures par un soleil d'été ; il se fait rarement à la sécherie artificielle ; la couche de poudre à sécher est moins épaisse que pour la poudre de guerre.

La poudre de chasse est destinée en grande partie aux contributions indirectes. On la livre à cette administration dans des caisses qui en con-

tiennent 25 kilogrammes. Ces caisses sont remplies de *cartouches* ou *paquets* de différentes dimensions ; chaque caisse renferme :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | cartouches | de 2 hectogr. | = | 6 | kilogr. |
| 100 | — | de 1 hectogr. | = | 10 | — |
| 180 | — | de $\frac{1}{2}$ hectogr. | = | 9 | — |
| | | | | 25 | kilogr. |

La poudre de chasse destinée à la guerre ou à la marine est expédiée dans des sacs qui en contiennent 50 kilogrammes ; ces sacs sont renfermés dans des barils.

*Poudre superfine.*

La poudre superfine se fabrique au moyen des poussiers de la poudre fine qu'on fait rentrer dans la fabrication en les triturant de nouveau pendant six heures dans les tonnes mélangeoirs. Les opérations sont les mêmes que pour la poudre fine ; toutefois leur durée est plus longue, et le grenage est fait à une perce plus petite.

La poudre superfine est expédiée dans des caisses en cartouches de 5 hectogrammes.

*Poudre royale.*

La poudre royale diffère des deux précédentes, en ce que le charbon qui entre dans sa composition est exclusivement du charbon fait par *distillation*. Ce charbon est beaucoup plus hydrogéné, et par suite beaucoup plus *roux* que celui que l'on emploie pour la poudre fine. Les manipulations ne diffèrent des précédentes qu'en ce qu'elles sont plus longues et plus répétées.

Les mélanges binaires, 1° salpêtre et charbon, 2° soufre et charbon, sont triturés deux fois plus longtemps, et le mélange ternaire reste six heures dans les tonnes mélangeoirs. La *composition* est ensuite mouillée et pressée au laminoir. On la grène grossièrement, on l'essore, et on la fait passer de nouveau pendant douze heures dans les tonnes mélangeoirs ; on la soumet ensuite à un nouveau mouillage, à un nouveau passage au laminoir, au grenage à une perce de $0^{mm},50$, à un nouvel essorage et à un tamisage dans les tonnes de soie. On la lisse pendant vingt-quatre heures ; enfin elle est séchée, égalisée et époussetée.

Cette poudre a le grain d'une ténuité extrême : sa couleur tire sur le roux. Comprimée sur un morceau de papier, elle y laisse une trace brune très différente de celle que produit la poudre de guerre. Sa force est supérieure à celle des autres poudres, à cause de la plus grande finesse du grain, de son homogénéité et de la nature du charbon, qui est plus riche en hydrogène.

On l'expédie dans des boîtes de fer-blanc qui en contiennent un demi-kilogramme.

Les poudres de chasse sont vendues au prix de fabrication par la direction des poudres aux différents ministères : les poudres de commerce sont livrées aux contributions indirectes. Cette administration les donne au commerce à des prix bien supérieurs au prix de fabrication, ce qui constitue un bénéfice pour l'État.

Les prix pour les poudres de chasse sont :

| | | |
|---|---|---|
| Poudre fine . . . . . | 8 fr. | le kilogr. |
| Poudre superfine. . . . . | 10 fr. | — |
| Poudre royale . . . . . | 12 fr. | — |

La poudre de mine est livrée au commerce à prix coûtant par l'État.

Les prix de revient des poudres rapportés à 1 kilogramme sont les suivants :

| | |
|---|---|
| Poudre de mine. . . . . | 1 fr. 10 à 1 fr. 20 |
| Poudre de guerre. . . . . | 1 fr. 25 à 1 fr. 35 |
| Poudre de chasse . . . . . | 1 fr. 45 à 1 fr. 55 |
| Poudre royale superfine. . . . . | 1 fr. 90 à 2 fr. |

Ces évaluations varient nécessairement avec le prix du salpêtre et celui de la main-d'œuvre.

**Poudre de mine.**

Les bois blancs que l'on carbonise pour la poudre de mine sont surtout le peuplier, l'aune, le tremble. Le charbon s'obtient par la même méthode que le charbon de bourdaine, qui entre dans la composition de la poudre de guerre.

Le mélange des trois éléments se fait, comme pour la poudre de chasse, par le procédé des tonnes binaires et des tonnes mélangeoirs.

La durée de chaque trituration est beaucoup moindre; elle est de quatre heures aux tonnes binaires, et de deux heures environ aux tonnes mélangeoirs.

Il faut ensuite convertir en grains la matière pulvérulente qui sort des mélangeoirs. Dans les fabrications décrites précédemment, ce résultat est obtenu en faisant passer à travers des cribles la composition préalablement mouillée et comprimée; on produit ainsi des grains anguleux de diverses grandeurs.

Pour la poudre de mine, le procédé de grenage est tout autre et donne des grains parfaitement ronds. On fait tourner ensemble dans un tambour de bois des grains de poudre de mine, les uns anguleux, les autres ronds, avec la composition, qu'on verse peu à peu, en ayant soin de l'arroser pour qu'elle s'attache aux grains.

Pendant ce mouvement de rotation, les grains anguleux usent leurs aspérités et deviennent ronds; les grains ronds se chargent uniformément de composition et grossissent; enfin des morceaux de composition humide restent attachés aux parois du tonneau, et donnent par une gra-

nulation ultérieure à travers des cribles, des grains anguleux qu'on fait rentrer dans le tambour.

Ainsi, chaque opération produit des grains anguleux, des grains ronds qui ont la grosseur des grains de mine, et des grains ronds moins gros, que l'on grossit dans une opération ultérieure.

Pour séparer ce fin grain, que l'on appelle *noyau*, on verse les grains que l'on retire de la tonne sur un crible qui ne laisse passer que le fin grain. On grène ensuite à une perce de 4 millimètres, qui retient les grains trop gros.

La poudre ronde est lissée afin qu'elle prenne une densité à peu près constante. Pour effectuer le lissage, on fait tourner les grains sur eux-mêmes dans une tonne mobile autour d'un axe horizontal : ils se polissent et se resserrent par leur frottement mutuel. Cette opération dure de deux à trois heures.

La poudre de mine est ensuite séchée : le séchage, à cause de la grosseur du grain, ne peut être fait convenablement qu'à la sécherie artificielle.

La poudre ronde ainsi obtenue est préférée par les mineurs à la poudre anguleuse; elle n'est point salissante et ne donne pas de poussier.

Des expériences entreprises dans ces dernières années permettent d'espérer que la poudre de mine pourra être remplacée par le pyroxyle (coton-poudre). En mêlant cette matière fulminante avec les 8/10 de son poids de nitre, on obtient un mélange dont le tirage, dans la plupart des roches, est environ 8 fois plus considérable que celui de la poudre de mine. (M. Combes.)

### III. PROCÉDÉ DES MEULES.

Ce procédé est surtout employé à la poudrerie du Bouchet pour la fabrication de poudres de chasse dont la qualité peut être comparée à celle des meilleures poudres d'Angleterre. Comme les procédés du Bouchet diffèrent, sous plusieurs rapports, de ceux qui sont suivis à Angoulême, nous décrirons ici succinctement les méthodes que l'on emploie au Bouchet pour fabriquer la poudre de chasse.

Le dosage des poudres de chasse du Bouchet diffère un peu de celui qui est adopté à Angoulême.

Ces poudres contiennent pour 104 parties :

| | |
|---|---|
| Nitre | 80 |
| Soufre | 10 |
| Charbon | 14 |
| | 104 |

*Poudre de chasse fine.*

La fabrication de la poudre de chasse fine, par le procédé des meules, se compose des opérations suivantes :

1° On pulvérise le charbon et le soufre dans des tonnes de fer ou de bois, contenant 120 kilogrammes de gobilles de bronze d'un diamètre de 6 à 7 millimètres.

Le charbon est introduit le premier par charges de 21 kilogrammes, et trituré seul pendant huit à douze heures. On y ajoute ensuite 15 kilogrammes de soufre qu'on fait tourner avec le charbon pendant quatre heures.

2° On prend 6 kilogrammes de ce mélange binaire et 20 kilogrammes de salpêtre, que l'on met avec 60 kilogrammes de gobilles, d'environ 5 millimètres de diamètre dans une tonne de cuir. La trituration du mélange ternaire s'opère dans l'espace de douze heures à la vitesse de 20 à 25 tours par minute.

3° Au sortir de la tonne, ce mélange est arrosé de 1 à 2 pour 100 d'eau, puis porté sous des meules de fonte, garnies d'un anneau de bronze, du poids de 2500 kilogrammes, que l'on nomme *meules légères*, par opposition aux *meules pesantes*, qui servent pour la poudre royale. Le bassin dans lequel tournent les meules est de bois; on le charge à la fois de 50 kilogrammes de mélange que l'on triture pendant deux heures. En ralentissant la marche des meules à la fin de la trituration, on forme des galettes qui contiennent 2 à 3 pour 100 d'humidité.

4° On réduit ces galettes en grains au moyen d'une machine qui fait mouvoir 8 tamis montés sur un même châssis, et qui grène environ 80 kilogrammes de galettes par heure.

5° Le lissage s'opère dans des tonnes de bois, divisées en 3 ou 4 compartiments par des cloisons transversales, et pouvant renfermer chacune 100 ou 150 kilogrammes de poudre. Les grains en frottant sur, eux-mêmes et sur les parois de la tonne, acquièrent, dans l'espace de vingt-quatre heures, la dureté et le lustre convenables.

6° Le séchage s'opère, soit par l'exposition au soleil, soit dans une sécherie artificielle, établie suivant le système que nous avons déjà décrit précédemment.

*Poudre de chasse superfine.*

La matière qui entre dans la composition de la poudre de chasse superfine subit d'abord les manipulations précédemment décrites, jusqu'à la formation des galettes sous les meules. Mais, en sortant de l'atelier des meules, elle n'est pas immédiatement grenée en superfine. On commence par la passer au travers d'un grenoir à canon, et l'on recueille ensemble le grain et le poussier pour leur faire subir une nouvelle trituration de quatre heures dans les tonnes de cuir.

Au bout de ce temps, on arrose le mélange comme la première fois, et on le soumet de nouveau pendant deux heures à l'action des meules.

On opère ensuite un second grenage dans un tamis de la série de chasse.

Les produits de cette opération, grain et poussier, sont alors passés au laminoir, et forment une galette plus dure et plus homogène que la précédente.

Enfin, cette galette donne la poudre superfine par un troisième et dernier grenage. Le grain de cette poudre est plus fin que celui de la poudre de chasse ordinaire; il a besoin d'être lissé pendant trente-six à quarante-huit heures.

*Poudre royale.*

La poudre royale peut s'obtenir au moyen des meules par la même série des manipulations que la poudre superfine. On choisit le charbon avec un soin tout particulier parmi les morceaux les plus roux. On prolonge la durée de la trituration binaire de seize à vingt heures, celle de la première trituration ternaire de douze à quinze heures, et celle de la seconde de quatre à six heures.

La meilleure poudre royale se prépare au moyen des meules pesantes, comme au Bouchet et à Esquerdes. Chaque moulin est composé de deux meules de fonte, du poids de 5 à 6,000 kilogrammes chacune. Le bassin sur lequel elles roulent est également de fonte. On y met les trois corps composants dans les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Nitre | 16 kilogr. |
| Soufre | 2 |
| Charbon | 2,80 |
| | 20,80 |

On a préalablement pulvérisé le soufre pendant une heure, et le charbon pendant une heure et demie, et l'on fait passer ces deux corps à travers un tamis pour en séparer les corps étrangers qui pourraient s'y trouver mêlés accidentellement.

On humecte les trois matières réunies, avec 1 kilogramme d'eau; et après les avoir étendues sur la piste, on fait marcher les meules à la vitesse de 10 tours par minute. L'arrosage doit avoir lieu d'une manière presque continue pendant toute la durée de la trituration, qui est de trois heures seulement, et se fait au moyen d'un arrosoir mécanique qui fait jaillir l'eau en pluie très fine. La proportion d'eau dépensée varie avec l'état de l'atmosphère, et peut aller jusqu'à 10 kilogrammes.

En ralentissant le mouvement des meules au bout de cinq heures, on forme des galettes plus épaisses et plus dures que celles du laminoir.

Les galettes sont grenées avec une perce encore plus petite que celle de la poudre superfine, et le lissage exige une durée de quarante-huit à soixante heures.

### Poussiers.

Le tamisage et l'époussetage séparent des grains de poudre le fin grain appelé *poussier :* celui qui provient du tamisage s'appelle *poussier vert*, parce qu'il est humide ; celui qui provient de l'époussetage est le *poussier sec*.

Ces divers poussiers rentrent dans la fabrication. Les poussiers de guerre sont rebattus aux pilons pendant trois heures. On fait un arrosage et un rechange : l'arrosage est plus fort pour le poussier sec que pour le poussier vert.

Les poussiers de chasse sont triturés de nouveau aux *mélangeoirs*, et passent ensuite par les mêmes manipulations que la *composition*. La poudre de mine ne donne pas de poussier.

## IV. PROCÉDÉ RÉVOLUTIONNAIRE.

Ce procédé, qui a été employé pour suffire aux besoins extraordinaires des guerres de la Révolution, avait sur les autres l'avantage de fournir en peu de temps de grandes quantités de poudre.

Dans ce procédé, le nitre était pulvérisé seul dans des tonnes avec des billes de bronze, le charbon et le soufre étaient pulvérisés ensemble par le même moyen ; le mélange des trois corps s'effectuait dans des tonnes avec des billes d'étain. Le mélange était ensuite introduit dans des cases séparées les unes des autres par des toiles mouillées ; on soumettait le tout à l'action d'une presse. L'eau pénétrait dans la masse et l'humectait d'une manière uniforme.

La poudre était ensuite grenée par les procédés ordinaires.

## V. PROCÉDÉ DE BERNE (POUDRE RONDE).

Dans ce procédé, les trois matières sont arrosées avec de l'eau ; elles sont battues dans des mortiers de bois moins grands que ceux qui sont employés en France, et qui ne contiennent que 6 à 7 kilogrammes de mélange. Les batteries ne sont pas à pilons ; elles se composent de martinets semblables à ceux des anciennes papeteries.

En sortant des batteries, la matière est en petits morceaux, de la grosseur d'une noix. On achève de la réduire en grains par une méthode qui présente beaucoup d'analogie avec celle qui sert en France à grener les poudres fabriquées par le procédé des pilons. Pour donner aux grains la forme ronde, on introduit la poudre dans des espèces de sacs ou manchons de grosse toile de fil et coton, traversés par un axe qui leur donne un mouvement de rotation sur une table circulaire garnie de linteaux disposés en rayons. Cette opération, qui dure une heure et demie, suffit pour arrondir le grain et lui donner déjà un commencement de lissage.

Ce procédé a été mis en pratique en France, mais la quantité de grain rond que produit la machine suisse est si faible, que si elle peut suffire au travail très restreint des poudreries de la Suisse, elle devient insuffisante dans une fabrication beaucoup plus développée. Le procédé qui est employé en France pour faire de la poudre de mine à grain rond est bien plus avantageux.

### RADOUB DES POUDRES.

Lorsqu'une poudre avariée ne contient pas au delà de 7 pour 100 d'eau, on se contente en général de la faire sécher : on peut même au besoin s'en servir dans cet état; mais quand la proportion d'eau s'élève à 8, 10 et 14 pour 100, comme cela arrive quelquefois, on doit remettre la poudre en cours de fabrication. Comme la poudre mouillée peut avoir perdu une partie de son salpêtre, il est nécessaire d'en faire l'analyse pour rétablir le dosage. Si elle a été avariée par l'eau de mer, elle a perdu toutes ses qualités, et ne peut plus servir qu'à donner du nitre qu'on en retire en la traitant par l'eau.

### ÉPREUVES DE LA PUISSANCE BALISTIQUE ET DES QUALITÉS PHYSIQUES DES POUDRES.

La poudre de guerre, avant d'être livrée aux diverses *places approvisionnées* par la poudrerie, est soumise à des épreuves qui ont pour but de constater qu'elle remplit les conditions balistiques exigées par les règlements. Une épreuve est faite sur chaque partie de 5000 kilogrammes. L'appareil destiné à donner une mesure de la force de la poudre est connu sous le nom de *pendule balistique*.

Un cône creux de bronze est fixé à un axe horizontal mobile sur des coussinets : ce cône, appelé *récepteur*, porte intérieurement une masse de plomb; une balle lancée par un canon de fusil avec une charge déterminée vient frapper la masse de plomb, où elle pénètre et s'aplatit en imprimant au système un mouvement oscillatoire dont l'amplitude est d'autant plus grande que la poudre est plus forte.

L'angle d'écartement est donné par un limbe gradué, et une formule mathématique fait connaître la vitesse initiale de la balle.

Le fusil chargé à balle est encore aujourd'hui l'instrument d'épreuve pour les poudres à canon et les poudres à mousquet : toutefois, dans les poudreries importantes, on établit un *canon-pendule* destiné à l'épreuve de la poudre à canon.

On joint à l'épreuve du pendule balistique celle du *mortier-éprouvette* (pl. XIX, fig. 8).

L'axe du mortier est incliné à 45° : sa chambre reçoit 92 grammes de poudre; le projectile est un globe de bronze, et la distance à laquelle il

est lancé sert à apprécier l'énergie de la poudre. La portée minimum au-dessous de laquelle la poudre n'est pas admissible est de 225 mètres.

Quant à la vitesse initiale au pendule balistique, elle doit être au moins égale à 450 mètres par seconde, la charge du fusil étant de 10 grammes, et le diamètre de la balle $16^{mm},3$. Les balles sont tirées avec le canon du fusil d'infanterie.

Le nombre des coups à tirer pour chaque épreuve de réception est ainsi fixé : au mortier-éprouvette, un coup par 1000 kilogrammes de poudre à recevoir, et au fusil-pendule dix coups. On prend la moyenne des résultats. Pour l'exécution des épreuves, on fait ouvrir 1/10 des barils de 100 kilogrammes, et 1/20 des barils de 50 kilogrammes; sur chaque baril ouvert, on examine les qualités physiques de la poudre, et l'on en prend la quantité nécessaire, tant pour cet examen que pour les coups à tirer. Cette quantité est immédiatement remplacée dans les barils.

Les poudres de chasse livrées au commerce s'éprouvent une fois tous les mois. Les instruments d'épreuve sont :

1° Le pendule balistique comme pour les poudres à mousquet;

2° L'éprouvette à ressort.

La charge au fusil-pendule est de 5 grammes seulement; on calcule la vitesse au moyen de l'écartement du pendule balistique et du recul imprimé par la détonation.

Les vitesses initiales de la balle doivent être au minimum :

| | | |
|---|---|---|
| 330 mètres par seconde | pour la poudre fine; | |
| 350 | — | pour la poudre superfine; |
| 375 | — | pour la poudre royale. |

Nous reproduisons ici textuellement la description de l'*éprouvette à ressort de Régnier*, donnée par M. Dumas (pl. XIX, fig. 7).

L'éprouvette à ressort de Régnier se compose de deux branches à ressort B et C. La branche C porte en A un petit réservoir pour la poudre, avec un bassinet pour l'amorce. Elle porte en outre un axe gradué F qui glisse dans une rainure pratiquée dans la branche B. Elle soutient un fil métallique GHI qui peut glisser dans un trou pratiqué dans la branche B. Ce fil métallique est muni d'un petit curseur de peau qui glisse à frottement. La branche B porte un arc D qui se recourbe en un talon E qui vient s'appliquer sur le réservoir à poudre.

Pour faire l'essai d'une poudre, on remplit le réservoir, qui peut contenir environ 1 gramme de poudre, et l'on amorce le bassinet; on place le curseur en 1, on allume la poudre, et à l'instant de la détonation le canon et son talon se séparent, entraînant chacun les branches auxquelles ils sont fixés. Le curseur de peau se trouve donc déplacé d'un petit nombre de degrés que l'on mesure sur l'arc.

La poudre de chasse ordinaire marque 12° à l'éprouvette de Régnier; la poudre de chasse superfine marque 14°.

Il existe plusieurs éprouvettes particulières qui, par le principe de leur construction, se rapportent en général à l'une des deux suivantes : 1° l'éprouvette à ressort, qui vient d'être décrite; 2° l'éprouvette à crémaillère, en usage en Autriche. Dans celle-ci, un petit canon vertical reçoit environ 1gr,5 de poudre; l'explosion soulève un poids qui fait système avec une tige taillée en crémaillère sur une longueur de 320 millimètres; un cliquet arrête la crémaillère lorsque le poids est arrivé à son point culminant; la hauteur de ce point est une indication de la force de la poudre.

Ces deux derniers instruments sont des éprouvettes au volume, tandis que ceux dont on a parlé précédemment sont des éprouvettes au poids, c'est-à-dire qu'avec les uns on tire en prenant toujours le même volume de poudre, et avec les autres en employant toujours le même poids, quelle que soit la densité de la poudre.

### Épreuves semestrielles.

Outre les épreuves précédentes, il se fait deux fois par an, au mois d'avril et au mois de septembre, d'autres épreuves, sur des échantillons de poudre pris sur tous les produits de la fabrication du semestre.

Les épreuves sont au nombre de deux : l'épreuve de la dureté et celle de la densité réelle de la poudre.

La première a pour objet de mesurer la quantité de poussier qui peut être produite dans les transports. Après avoir, au moyen de cribles de divers calibres, vérifié la grosseur des grains, on renferme la poudre en double baril; puis on fait parcourir au baril un espace de 100 mètres sur des plans inclinés garnis de tasseaux. On tamise la poudre après ce parcours, on la pèse ensuite, et l'on apprécie par la diminution de poids la quantité de poussier qui s'est produite.

L'épreuve de la densité de la poudre a pour objet de faire connaître le rapport du poids de la poudre au poids de l'eau distillée, sous le même volume. Voici les détails de ce procédé :

On remplit d'eau distillée un vase de verre. Soit P le poids de cette eau à 4°. On remplit ensuite le vase d'eau saturée de salpêtre à la même température de 4°. Soit P′ le poids de cette eau saturée de salpêtre. P et P′ sont évidemment deux nombres proportionnels aux densités de l'eau distillée et de l'eau saturée de salpêtre.

On verse dans le vase rempli d'eau saturée un certain poids de poudre, soit $p$. Cette poudre déplace un volume d'eau saturée dont il est facile de connaître le poids. Soit $p'$ ce nouveau poids. On conçoit que le poids d'eau distillée déplacé par le même volume de poudre soit à $p'$ dans le rapport des densités, c'est-à-dire dans le rapport de P à P′. Donc la

proportion $P' : P :: p' : x$ donnera le poids d'eau distillée qui occupe le même volume que le poids de poudre égal à $p$. La densité cherchée sera donc $\frac{p}{x}$

Cette méthode n'est pas d'une exactitude très rigoureuse, parce que l'eau saturée pénètre dans les pores de la poudre, et détruit en partie les grains. Le mercure n'a point cet inconvénient, on doit donc l'employer quand on veut obtenir plus d'exactitude ; mais pour faire pénétrer ce métal dans les interstices des grains de poudre, il faut employer une certaine pression, ou mieux se servir d'une machine pneumatique, ce qui exige des appareils compliqués, qui ne sont pas d'un usage réglementaire.

On doit cependant à M. Piobert un appareil ingénieux qui permet de déterminer facilement la densité réelle de la poudre au moyen du mercure ; nous renvoyons, pour la description de cet appareil, à l'ouvrage que M. Piobert a publié sur les propriétés et les effets de la poudre.

### Épreuves d'hygrométricité prescrites dans les poudreries.

Depuis 1835, toutes les poudreries sont tenues de soumettre aux épreuves d'hygrométricité les produits de leur fabrication de chaque semestre ; on procède de la manière suivante :

On prend un échantillon de 100 grammes de chaque espèce de poudre, et on l'étend sur des plateaux munis d'un rebord, qui ont des dimensions telles, que l'épaisseur de la couche de poudre ne dépasse pas moyennement 2 millimètres.

On place les plateaux dans un baquet rempli d'eau jusqu'à $0^m,16$ des bords, et qui présente une surface double de la surface totale des plateaux. Les plateaux sont posés sur des briques empilées, de manière que le dessous de chaque plateau se trouve à $0^m,027$ au-dessus de la surface de l'eau.

Un couvercle de planches de chêne recouvre le baquet ; il est garni de peau de mouton dans les endroits qui portent sur les bords du baquet, et il est chargé de poids pour empêcher que l'air ne pénètre dans l'intérieur.

Le baquet est placé dans une pièce fraîche, dont la porte ferme bien, afin d'éviter tout mouvement d'air pendant l'exposition des poudres à l'humidité.

Au bout de vingt-quatre heures, on pèse les échantillons, et l'on prend note de l'augmentation du poids de chacun d'eux. Cette opération est répétée après deux, quatre, six, huit jours, et même plus, jusqu'à ce que la poudre soit complétement détériorée ; on écrit chaque fois, sur le registre des épreuves, les résultats des pesées et les différentes circonstances de détérioration des grains qu'on a pu observer.

## ANALYSE DE LA POUDRE.

Pour analyser la poudre, on commence par déterminer la quantité d'eau qu'elle contient, en la desséchant à 100°, dans une étuve ou dans un tube traversé par un courant d'air, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids. La différence de poids, avant et après la dessiccation, donne la quantité d'eau contenue dans la poudre.

La proportion du nitre s'obtient en soumettant la poudre desséchée à l'action de l'eau qui dissout ce sel et laisse le soufre et le charbon. Les eaux de lavage sont évaporées à siccité, et le résidu, fondu à une douce chaleur, donne le poids du nitre.

Il ne reste plus qu'à séparer le soufre du charbon.

On peut introduire le mélange épuisé par l'eau et desséché, dans un tube de verre sur lequel on a soufflé deux boules assez rapprochées l'une de l'autre ; on fait passer dans l'intérieur du tube un courant d'hydrogène sec. La boule qui contient le mélange est chauffée au moyen d'une lampe à l'alcool ; le soufre distille et vient se condenser dans la boule vide ; quand il ne se volatilise plus de soufre, on laisse refroidir le tube dans le courant d'hydrogène, on le coupe entre les deux boules et l'on pèse le charbon qui constitue le résidu. Le poids du soufre s'obtient par différence.

La méthode précédente ne comporte pas une très grande exactitude. Il est plus simple, et aussi plus exact, de traiter la poudre soit immédiatement, soit après en avoir séparé le nitre, par des dissolutions bouillantes de monosulfures ou de sulfites alcalins, qui dissolvent le soufre et laissent le charbon dont on peut facilement déterminer le poids et examiner les propriétés.

Il est important que les sulfures de potassium ou de sodium employés pour dissoudre le soufre soient exempts de potasse ou de soude libres, car ces alcalis agiraient sur un acide organique particulier (acide ulmique) que contient le charbon roux, et en détermineraient la dissolution.

Le sulfure de carbone dissous dans l'éther ou dans l'alcool enlève également le soufre contenu dans la poudre et peut être employé pour déterminer le poids du charbon qu'elle renferme.

Le charbon, une fois séparé du nitre et du soufre, séché avec soin et pesé, doit être soumis à l'analyse dans l'appareil dont on se sert pour déterminer la composition des matières organiques. Cette analyse est surtout importante dans l'examen d'une poudre faite avec des charbons roux, qui contiennent de l'oxygène et de l'hydrogène dont la présence exerce une grande influence sur la combustibilité de la poudre.

Le mode de dosage du soufre qui est le plus exact consiste à transformer ce corps en sulfate de potasse, au moyen d'un mélange de nitre et

de carbonate de potasse, et à déterminer ensuite la quantité de sulfate de potasse produite, en précipitant ce sel par un sel de baryte soluble. Comme l'action du nitre sur le soufre et le charbon donne lieu à une déflagration assez vive qui pourrait projeter une partie de la poudre et rendre l'analyse inexacte, on mêle le nitre avec un grand excès de sel marin, corps inerte dont la présence modère l'action trop vive du nitre sur la poudre.

L'analyse s'exécute de la manière suivante : On pèse 5 grammes de la poudre à analyser, 5 grammes de carbonate de potasse pur, 5 grammes de nitre et 20 grammes de chlorure de sodium. On mélange intimement ces quatre corps et on les chauffe au rouge dans un creuset. Lorsque la réaction est terminée, on reprend la masse par l'eau et l'on traite cette dissolution par l'acide azotique, qui décompose le carbonate de potasse en excès, ainsi que l'azotite de potasse qui a pris naissance dans la réaction. La liqueur est alors précipitée par le chlorure de baryum ; il se forme du sulfate de baryte insoluble, dont le poids fait connaître la quantité de soufre que contenait la poudre. (Gay-Lussac.)

---

# VERRE.

On donne le nom de *verre* à une substance fusible à une température élevée, cassante, dure, transparente, insoluble dans l'eau, formée par la combinaison du silicate de potasse ou du silicate de soude avec un ou plusieurs des silicates suivants : silicate de chaux, de magnésie, de baryte, d'alumine, de fer.

Le silicate de potasse fondu avec le silicate de plomb donne une espèce de verre qu'on appelle *cristal*.

### Propriétés générales du verre.

Tous les verres subissent une fusion complète sous l'influence de la chaleur ; la nature et la proportion des bases qu'ils contiennent exercent une grande influence sur leur fusibilité : on peut dire d'une manière générale que la potasse, la soude, les oxydes de fer et de plomb augmentent la fusibilité du verre, tandis que l'alumine et la chaux la diminuent. Les verres à base de soude sont plus fusibles que les verres à base de potasse.

Le verre est élastique et très sonore.

Les verres qui contiennent plusieurs bases éprouvent, lorsqu'on les chauffe dans certaines circonstances, une altération qui porte le nom de *dévitrification*.

La dévitrification des verres a lieu lorsqu'on les fond et qu'on les laisse refroidir très lentement, ou bien quand on les chauffe au point de les ramollir, qu'on les maintient longtemps à cet état de demi-fusion, et qu'on les soumet ensuite à un refroidissement gradué.

Le verre dévitrifié est très dur, fibreux, opaque, moins fusible que le verre transparent et meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur.

Cette altération du verre a été observée pour la première fois par Réaumur, et étudiée ensuite par MM. Dartigues, d'Arcet, Dumas : elle est due à une cristallisation de silicates à proportions définies, qui sont infusibles au degré de chaleur qui a suffi pour fondre ou ramollir le verre.

La production de silicates peu fusibles et cristallisables provient de la volatilisation d'une partie de la base alcaline qui se trouve dans le verre, ou d'une simple séparation entre les silicates qui constituent le verre.

Les analyses suivantes démontrent en effet que la partie transparente d'un verre dévitrifié contient moins de silice et plus de soude que la partie dévitrifiée :

| *Portion transparente.* | | *Portion dévitrifiée.* | |
|---|---|---|---|
| Silice | 64,7 | Silice | 68,2 |
| Alumine | 3,5 | Alumine | 4,9 |
| Chaux | 12,0 | Chaux | 12,0 |
| Soude | 19,8 | Soude | 14,9 |

(M. Dumas.)

Le verre dévitrifié possède la dureté du grès et souvent la blancheur de la porcelaine; il fait feu au briquet, et supporte beaucoup plus facilement que le verre les changements de température. Réaumur avait observé que le verre dévitrifié présente, jusqu'à un certain point, l'aspect et l'infusibilité de la porcelaine; aussi le désigne-t-on quelquefois sous le nom de *porcelaine de Réaumur*. La dévitrification du verre, et principalement celle des verres très calcaires, se fait d'une manière commode en les chauffant fortement dans du sable qui empêche les pièces de se déformer et qui absorbe la portion d'alcali qui se volatilise.

Les verres les plus propres à la dévitrification sont ceux qui contiennent le plus d'alumine; viennent ensuite les verres chargés de chaux. Les verres à base de potasse et d'oxyde de plomb se dévitrifient difficilement.

Les scories des hauts fourneaux peuvent subir aussi la dévitrification.

Le verre, chauffé au point de se ramollir et refroidi brusquement, devient très cassant; lorsqu'il a été soumis à un refroidissement très lent, il peut au contraire résister sans se casser à des changements de température assez brusques. Le verre que l'on refroidit subitement éprouve une espèce de *trempe* et se trouve dans un état physique particulier. En faisant tomber des gouttes de verre fondu dans de l'eau froide, on les trempe, et l'on obtient de petites masses ovoïdes terminées en pointe, qui portent le nom de *larmes bataviques*. La masse vitreuse est alors dans un équilibre forcé, qui est maintenu par la solidarité des parties qui forment la surface et qui se détruit lorsqu'on produit une solution de continuité dans l'enveloppe ou qu'on en retranche une partie : aussi les larmes bataviques se réduisent-elles immédiatement en poussière avec une légère détonation, quand on en casse la pointe.

Un effet du même genre se produit avec un objet de verre que l'on appelle *fiole philosophique*.

La fiole philosophique est une espèce de tube court et épais, fermé par un bout; ce tube s'obtient en refroidissant subitement la masse de verre que l'ouvrier verrier prend à l'extrémité de sa canne pour juger de l'état de la matière qui se trouve dans le creuset. Les couches intérieures du tube ont éprouvé un refroidissement lent et les couches extérieures ont été soumises à un refroidissement rapide; le verre s'y trouve donc dans un état d'équilibre forcé, comme dans les *larmes bataviques* : aussi le moindre choc appliqué en dedans du tube, une bille, par exemple, qu'on laisse tomber dans son intérieur, suffit pour déterminer la rupture de la fiole philosophique.

Des phénomènes du même genre se produisent dans le verre épais qu'on livre au commerce sans qu'il ait été refroidi lentement.

On doit donc, pour éviter les effets de la trempe, soumettre le verre à un refroidissement très lent, c'est-à-dire à un *recuit*. Le recuit s'opère soit

dans un four dont la température s'abaisse peu à peu, soit dans de longues galeries chauffées sur un seul point et dans lesquelles on fait circuler lentement les objets de verre placés dans des caisses de tôle portées par une chaîne sans fin. On enfourne le verre à recuire par une extrémité de ces galeries, et par l'autre on retire le verre recuit.

Le verre qui n'a pas été recuit se laisse couper très facilement lorsqu'on lui fait éprouver un changement de température un peu brusque. Les ouvriers se servent de cette propriété pour détacher de leur canne ou pour couper les objets de verre qu'ils façonnent. Lorsque le verre a été recuit, on le coupe avec un diamant à arêtes curvilignes.

Le verre, en passant de l'état liquide à l'état solide, a la propriété de rester pendant longtemps à l'*état pâteux*.

L'ouvrier verrier profite de la malléabilité du verre pâteux pour lui donner toute espèce de forme; il réduit même le verre en fils qui ont la ténuité des fils de soie, et qui peuvent entrer dans la confection d'une étoffe.

La densité du verre varie avec la nature des bases qui entrent dans sa composition. Les verres alcalins calcaires sont les plus légers, et les verres plombifères sont les plus lourds :

| | Densité. |
|---|---|
| Verre de Bohême | 2,396 |
| Crown-glass | 2,487 |
| Glaces de Saint-Gobin | 2,488 |
| Verre à vitres | 2,642 |
| Verre à bouteilles | 2,732 |
| Cristal | 3,255 |
| Flint-glass | 3,600 |

Cette grande densité du flint-glass fait qu'on n'obtient pas sans difficulté ce verre dans un état homogène; il se forme toujours dans sa masse des stries pesantes que l'on a beaucoup de peine à répartir uniformément.

Les corps désoxygénants agissent, sous l'influence de la chaleur, sur les verres qui contiennent des oxydes de fer, de manganèse, de cuivre et surtout de plomb. Dans ce cas, l'oxyde est réduit et le verre prend une teinte noire due au métal très divisé qui reste dans la masse. Ce phénomène se manifeste surtout lorsqu'on chauffe du cristal dans un courant d'hydrogène ou simplement à la lampe d'émailleur.

Les verres bien fabriqués sont considérés comme insolubles dans l'eau; toutefois l'eau agit sur eux à la longue et tend à les décomposer en silicate alcalin soluble et en silicate terreux insoluble.

Les vitres des anciennes maisons présentent extérieurement une surface dépolie, ce qui est dû à l'action prolongée de l'eau sur le verre.

Certains verres, tels que le crown-glass, le verre à glaces, sont souven

assez hygrométriques pour se recouvrir d'une couche d'eau, lorsqu'on les expose à l'air humide.

Les alcalis en excès, chauffés avec du verre, forment des silicates basiques facilement attaquables par les acides.

Lorsqu'on conserve de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux dans des flacons faits avec des verres contenant de l'oxyde de plomb, le verre est attaqué; il se forme une combinaison soluble d'oxyde de plomb avec la baryte ou la chaux, dont on constate la présence au moyen de l'acide sulfhydrique qui forme un précipité noir de sulfure de plomb. (M. Chevreul.)

Les dissolutions des sulfures alcalins, et notamment du sulfhydrate d'ammoniaque, attaquent, au bout de quelque temps, les verres plombeux en formant à leur surface une couche noire de sulfure de plomb.

Les acides peuvent agir à la longue sur tous les verres; ils tendent à s'emparer des bases et à éliminer la silice. On constate cette action en laissant séjourner de l'acide sulfurique dans une bouteille; cet acide forme des sulfates avec les bases du verre et finit quelquefois par percer la bouteille.

Le verre à bouteilles trop chargé d'alumine est attaqué très facilement par les acides et souvent même par le bitartrate de potasse contenu dans les vins.

L'acide fluorhydrique attaque tous les verres et produit avec la silice qu'ils renferment du fluorure de silicium gazeux.

### Composition des principales espèces de verres.

Le verre prend des noms différents suivant la nature des bases qui entrent dans sa composition.

Les verres peuvent être divisés en :

*Verre soluble.* — Silicate de potasse ou de soude.

*Verre de Bohême.* — *Crown-glass.* — Silicate de potasse et de chaux.

*Verre à vitres.* — Silicate de soude et de chaux.

*Verre à bouteilles.* — Silicate de soude, de chaux, d'alumine et de fer.

*Cristal ordinaire.* — Silicate de potasse et de plomb.

*Flint-glass.* — Silicate de potasse et de plomb, plus riche en oxyde de plomb que le cristal.

*Strass.* — Silicate de potasse et de plomb, encore plus riche en oxyde de plomb que le flint-glass.

*Émail.* — Silicate, stannate ou antimoniate de potasse ou de soude et de plomb.

Nous donnons, dans le tableau suivant, la composition des principaux verres :

| | Verre soluble. | Verre de Bohême. | Verre à vitres. | Verre à glaces. | Verre à bouteilles. | Crown-glass anglais. | Cristal. | Flint-glass. | Strass. | Émail. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice | 69,88 | 71,6 | 69,65 | 75,9 | 53,55 | 62,8 | 56,0 | 42,5 | 38,2 | 31,6 |
| Chaux | » | 10,0 | 13,31 | 3,8 | 29,22 | 12,5 | 2,6 | 0,5 | » | » |
| Potasse | 30,12 | 11,0 | » | » | 5,48 | 22,1 | 8,9 | 11,7 | 7,8 | 8,3 |
| Soude | » | » | 15,22 | 17,5 | » | » | » | » | » | » |
| Magnésie | » | 2,3 | » | » | » | » | » | » | » | » |
| Alumine | » | 2,2 | 1,82 | 2,8 | 6,01 | 2,6 | » | 1,8 | 1,0 | » |
| Oxyde de fer | » | 3,9 | » | » | 5,74 | » | » | » | » | » |
| Oxyde de manganèse | » | 0,2 | » | » | » | » | » | » | » | » |
| Oxyde de plomb | » | » | » | » | » | » | 32,5 | 43,5 | 53,0 | 50,3 |
| Acide stannique | » | » | » | » | » | » | » | » | » | 9,8 |

L'addition d'une petite quantité d'acide borique augmente beaucoup la fusibilité des verres. MM. Maëz et Clémandot ont profité de cette propriété pour préparer différents *borosilicates*, entre autres le borosilicate de zinc, qui présentent des qualités importantes pour l'art de la vitrification.

### Analyse du verre.

Nous supposerons d'abord que le verre à analyser ne contient que de la silice, de l'alumine, de la chaux, de l'oxyde de fer, de la potasse et de la soude.

On pèse 5 grammes de verre réduit préalablement en poudre fine, on les fond au creuset de platine avec 25 grammes de carbonate de soude; le produit de cette calcination est traité par l'acide chlorhydrique, qui dissout tous les oxydes et même la silice.

La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à 200 ou 300°; la silice, qui était d'abord en dissolution dans l'acide chlorhydrique, devient insoluble; on reprend le résidu par de l'eau légèrement acidulée, qui dissout les oxydes et laisse la silice pure, qui est lavée avec soin, puis desséchée et pesée.

La liqueur d'où l'on a séparé la silice est traitée par un excès d'ammoniaque; il se forme un précipité d'oxyde de fer et d'alumine; la chaux reste en dissolution à l'état de chlorure de calcium; on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque, qui produit de l'oxalate de chaux insoluble; ce sel, calciné avec de l'acide sulfurique, donne du sulfate de chaux, dont le poids fait connaître la quantité de chaux qui se trouvait dans le verre.

Pour déterminer la proportion d'oxyde de fer et d'alumine, on fait bouillir le précipité formé par l'ammoniaque, avec un excès de potasse, qui dissout l'alumine et laisse le peroxyde de fer que l'on pèse après l'avoir calciné. L'aluminate de potasse, qui reste en dissolution dans la

potasse, est décomposé par l'acide chlorhydrique; la liqueur est traitée par le carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine à l'état de pureté.

On a dosé de cette manière la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux. Il reste à trouver la proportion de potasse et de soude.

On réduit en poudre 5 grammes de verre, et on les traite dans une capsule de platine par de l'acide fluorhydrique, qui forme avec la silice du florure de silicium gazeux, et rend le verre attaquable par les acides. La masse est évaporée à siccité avec de l'acide sulfurique. On reprend le résidu par l'acide sulfurique étendu qui dissout la potasse, la soude, l'alumine, l'oxyde de fer et des traces de chaux. On précipite ces trois dernières bases par le carbonate d'ammoniaque; la liqueur est évaporée à sec; le résidu calciné légèrement et pesé donne le poids du mélange des deux sulfates de potasse et de soude. Ces deux sels sont repris par l'eau et transformés en chlorures au moyen de chlorure de baryum; leur dissolution concentrée est alors traitée par le chlorure de platine en présence de l'alcool, qui précipite seulement la potasse à l'état de chlorure double de potassium et de platine; ce composé correspond à une quantité de potasse qu'il est facile de calculer. Connaissant le poids de la potasse, on en déduit par différence celui de la soude.

Lorsque le verre à analyser contient de l'oxyde de plomb, on le traite comme précédemment par le carbonate de soude; le résidu est repris par l'acide azotique; la liqueur est évaporée à sec, afin de rendre la silice insoluble; on traite le résidu par l'eau, et l'on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb à l'état de sulfure que l'on transforme en sulfate de plomb par l'acide azotique. Le poids de ce sel fait connaître la proportion d'oxyde de plomb que contient le verre.

Si le verre renferme de la magnésie, on l'attaque, comme d'ordinaire, par le carbonate de soude; la masse est reprise par l'acide chlorhydrique; on en sépare la silice par la méthode indiquée ci-dessus. On précipite, en présence d'un excès de sel ammoniac, l'oxyde de fer et l'alumine par l'ammoniaque. La liqueur est traitée par de l'oxalate d'ammoniaque qui ne précipite que la chaux en présence du sel ammoniac; la liqueur filtrée, soumise à l'évaporation avec un excès de carbonate de potasse, laisse déposer du carbonate de magnésie insoluble qui donne par la calcination de la magnésie pure dont on détermine le poids.

La magnésie peut encore être dosée en attaquant le verre par le carbonate de baryte; la silice, la baryte, la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer sont séparés par les méthodes ordinaires; la magnésie, la soude et la potasse restent dans la liqueur à l'état de sulfates.

On traite la dissolution de ces trois sels par un léger excès d'acétate de baryte; il se forme par double échange du sulfate de baryte insoluble et des acétates de magnésie, de potasse et de soude, qui sont solubles. La

dissolution de ces derniers sels est évaporée à sec, et le résidu est calciné au rouge dans un creuset de platine; on obtient un résidu formé de carbonates alcalins, de magnésie, et de carbonate de baryte. Ce résidu est traité par l'eau ; les carbonates alcalins seuls se dissolvent ; on les évapore avec un excès d'acide sulfurique, et l'on calcine au rouge vif : les sulfates acides se changent en sulfates neutres que l'on analyse par les procédés ordinaires.

Le résidu laissé par l'eau après la calcination des acétates, et qui se compose de magnésie et de carbonate de baryte, est repris par l'acide sulfurique faible, qui ne dissout que la magnésie. On évapore cette dissolution à siccité, et l'on calcine au rouge sombre le sulfate de magnésie, pour le débarrasser de l'acide sulfurique en excès. Le poids de ce sel neutre indique la quantité de magnésie contenue dans le verre.

Les méthodes que nous venons de décrire pour analyser les verres s'appliquent à l'analyse de la porcelaine et de la plupart des substances siliceuses.

### Fabrication du verre.

Les matières qui entrent dans la fabrication du verre sont ordinairement la silice, le carbonate de soude ou le carbonate de potasse, le sulfate de soude, le carbonate de chaux et le minium. On a proposé aussi l'emploi du sulfate de baryte, des laves volcaniques et du feldspath.

La silice décompose, sous l'influence de la chaleur, les carbonates alcalins et calcaires, et forme avec leurs bases des silicates doubles fusibles.

Le carbonate de soude peut être remplacé dans la fabrication du verre par le sulfate de soude, qui est d'un prix moins élevé. Le sulfate de soude ne pouvant être décomposé par la silice qu'à une température qui déterminerait promptement l'altération du creuset, on mélange le sulfate de soude avec une certaine quantité de charbon qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'acide sulfurique, et facilite la formation du silicate de soude. On emploie en général 1 partie de charbon pour 13 parties de sulfate de soude. Il faut reconnaître du reste que si la fabrication du verre avec le sulfate de soude est économique, elle donne des produits moins beaux que ceux qui sont obtenus avec le carbonate de soude.

Les matières à vitrifier sont presque toujours *frittées* préalablement dans des fours et soumises ensuite à une température d'un rouge vif, dans des creusets de terre réfractaire.

Pour chasser autant que possible les *bulles* qui se produisent constamment dans la fabrication du verre, on maintient pendant longtemps le verre fondu à une température très élevée avant de l'employer; on facilite aussi le dégagement des bulles de gaz, en introduisant dans le verre de l'acide arsénieux, qui agit comme corps oxydant, et de plus entraîne

en se volatilisant les bulles qui pourraient rester en suspension dans la masse vitreuse.

Indépendamment des bulles, le verre peut contenir des *nœuds blancs*, des *filandres*, des *stries*, des *cordes*. Les nœuds blancs sont des pelotes de sable non fondu ; les stries, les cordes, les filandres proviennent d'un défaut d'homogénéité dans la masse vitreuse, et sont dues *à une fusion froide* ou à un mélange imparfait des matières avant leur enfournement.

Certains corps étrangers, contenus dans les sels alcalins employés à la fabrication du verre, peuvent nuire à sa transparence. Tels sont les sulfates qui restent dans la masse vitreuse par suite d'une fusion froide, et forment ce que l'on appelle le *fiel de verre* ou *sel de verre*.

Les chlorures, étant volatils, ne donnent pas d'opacité au verre.

Lorsque le sable employé dans la fabrication du verre est fortement ferrugineux, l'oxyde de fer se réduit sous l'influence du charbon que l'on ajoute pour décomposer le sulfate de soude, et forme un silicate de protoxyde de fer qui donne au verre une teinte verte très foncée. On blanchit ce verre en transformant le protoxyde de fer en sesqui-oxyde, qui forme un silicate à peine coloré. On emploie dans ce but le peroxyde de manganèse, qui porte à cause de cet usage le nom de *savon des verriers*.

Le peroxyde de manganèse ne doit pas être employé en excès ; il donnerait au verre une teinte violette.

En résumé, pour éviter les défauts ordinaires du verre, il faut purifier avec soin les matières premières que l'on emploie dans la fabrication, et surtout produire dans les fours une température aussi élevée que possible. C'est là le seul moyen d'obtenir en verrerie de bons produits.

Nous examinerons maintenant les principales espèces de verres.

## VERRE DE BOHÊME.

Ce verre, remarquable par sa légèreté et sa blancheur, est un silicate double de potasse et de chaux ou d'alumine.

Les matières premières sont mêlées dans les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Quartz étonné et pulvérisé . . . . . | 100 |
| Potasse de première qualité calcinée. . . . . | 50 à 60 |
| Chaux calcinée. . . . . | 15 à 20 |
| Acide arsénieux . . . . . | $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ |
| Nitre . . . . . | 1 |

La silice employée en Bohême pour la fabrication des verres fins est du quartz hyalin, provenant en général de cailloux roulés dans les torrents. On étonne le quartz en le chauffant dans des fours et le jetant ensuite dans une grande cuve pleine d'eau.

Le verre de Bohême se fabrique à pots ouverts; la fonte s'en fait toujours au bois, qui est abondant dans ce pays. On évite ainsi la coloration que produirait la fumée de charbon de terre.

Dans le verre de Bohême, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène des bases comme 6 : 1. Ce verre peut être représenté par la formule suivante : $[CaO,(SiO^3)^2],[KO,(SiO^3)^2]$.

Le verre de Bohême est très difficilement fusible; il doit surtout cette propriété à la forte proportion de silice qu'il contient. On fabrique avec ce verre des tubes préférables à tous les autres pour les analyses organiques, à cause de leur peu de fusibilité. Le verre ordinaire peut être fondu dans le verre de Bohême sans que ce dernier se déforme.

## CROWN-GLASS.

Ce verre est, comme le verre de Bohême, un silicate de potasse et de chaux. Il sert principalement pour la confection des instruments d'optique; on en fait usage, conjointement avec le flint-glass, pour obtenir des objectifs achromatiques.

Le crown-glass doit être d'une limpidité parfaite, exempt de stries ou de bulles, et assez incolore pour ne pas manifester de coloration sensible même dans une masse très épaisse.

La préparation du crown-glass présente de grandes difficultés; il est rare de trouver des blocs de verre d'un volume considérable qui n'aient pas de différences de densité d'un point à un autre de la masse.

On prépare le crown-glass propre à la fabrication des lentilles, en brassant le verre fondu jusqu'à ce qu'il soit entièrement solidifié avec un agitateur de fer recouvert d'un cylindre d'argile réfractaire pure. On laisse refroidir lentement la masse dans le creuset et ensuite on la scie pour choisir les parties qui contiennent le verre le plus homogène. Ce mode ingénieux de brassage du verre, au moyen d'un agitateur qui ne colore pas la masse, a été employé pour la première fois par M. Guinand. Il a été perfectionné récemment par MM. Guinand fils et Bontemps.

Dans le crown-glass, l'oxygène des bases est le quart de l'oxygène de l'acide. Ce verre peut être représenté par la formule $(KO)^3,(CaO)^3,(SiO^3)^8$. (M. Dumas.)

Plusieurs fabricants remplacent dans le crown-glass une partie de la silice par de l'acide borique; on obtient ainsi des verres moins hygrométriques.

## VERRE A VITRES.

Ce verre, tel qu'on le fabrique en France, est toujours un silicate double de soude et de chaux. La soude qui entre dans le verre à vitres provient d'un mélange de sulfate de soude et de charbon. Dans ce verre, le

rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène des bases est celui de 4 à 1.

On emploie dans cette fabrication les doses suivantes :

| | |
|---|---|
| Sable. . . . . | 100 parties. |
| Sulfate de soude sec . . . . . | 44 |
| Charbon en poudre. . . . . | 8,5 |
| Chaux éteinte. . . . . | 6 |
| Rognures de vitres . . . . . | 20 à 100 |

Nous décrirons le procédé que l'on suit dans les verreries françaises pour fabriquer les vitres.

Lorsque le verre est affiné et écrémé, le souffleur plonge à plusieurs reprises une canne de fer creuse dans le verre fondu, et en retire une masse de verre d'une certaine grosseur. Il forme un sphéroïde en soufflant dans la canne, et lui imprime en même temps un mouvement de battant de cloche. Le globe s'allonge considérablement par son propre poids et par le soufflage.

Le souffleur porte alors dans le four l'extrémité du globe de verre allongé, en fermant avec le doigt l'autre bout de la canne. La partie chauffée se ramollit ; l'air contenu dans le globe de verre se dilate et le crève. L'ouvrier tourne alors vivement la pièce pour agrandir l'ouverture, la détache en jetant une goutte d'eau froide sur la partie qui tient à la canne, et procède ensuite à l'*étendage*.

Il trace avec de l'eau une ligne droite dans le sens de la longueur du cylindre, et passe un morceau de fer rouge sur la ligne humide : le cylindre se fend dans toute sa longueur. On le porte dans le four à étendre ; quand il est suffisamment chaud, il plie sur lui-même, et forme bientôt une plaque de verre, que l'on étend au moyen d'un rabot de bois mouillé ; la plaque de verre est portée ensuite dans le four à recuire.

## VERRE A GLACES.

Ce verre est, comme le précédent, un silicate à base de soude et de chaux, et n'en diffère que par les proportions.

L'oxygène de l'acide est à l'oxygène des bases dans le rapport de 6 à 1. Comme il existe, relativement à la soude, deux fois moins de chaux dans le verre à glaces que dans le verre à vitres, le verre à glaces est plus fusible et moins dur que le verre à vitres.

Le verre à glaces doit être d'une grande transparence, et ne présenter ni bulles, ni nœuds, ni stries.

On le prépare en faisant fondre les matières suivantes :

| | |
|---|---|
| Sable très blanc. . . . . | 300 |
| Carbonate de soude sec . . . . . | 100 |
| Chaux éteinte à l'air. . . . . | 43 |
| Calcin (rognures de glaces) . . . . . | 300 |

On apporte un grand soin dans le choix et la purification des matières qui doivent entrer dans la préparation du verre à glaces. Ce verre présente néanmoins une teinte verte qui caractérise tous les verres à base de soude.

On emploie dans la fabrication des glaces deux sortes de creusets, que l'on appelle les *pots* et les *cuvettes* (pl. XXIV, fig. 5).

On introduit dans les premiers les matières à fondre, qui y séjournent pendant seize heures ; on les verse ensuite dans les cuvettes, où elles *s'affinent* pendant seize heures. Au bout de trente-deux heures, le verre est propre à être coulé.

Depuis quelques années, la fonte et l'affinage du verre à glaces, dans les fours chauffés à la houille, s'exécutent, sans *trejetage*, dans les mêmes pots ou cuvettes ; cette opération dure en général vingt-quatre heures. Chaque four contient douze pots ou cuvettes pouvant fournir douze glaces dont la superficie varie d'ordinaire de 3 à 6 mètres carrés.

Le verre à glaces se coule sur des tables de fonte, préalablement chauffées ; on l'étend sur ces tables au moyen d'un cylindre ou *rouleau*.

La glace est introduite dans le four de *recuisson*, puis divisée au moyen d'un diamant en plusieurs fragments ; on laisse de côté les parties défectueuses et l'on procède ensuite au *polissage*.

La glace, réduite aux dimensions voulues, est fixée avec du plâtre sur une table de pierre. On la frotte avec une glace plus petite en interposant entre les deux glaces d'abord du sable quartzeux à gros grain, et ensuite du sable plus fin, et de l'émeri délayé dans une grande quantité d'eau. Cette opération a reçu le nom de *douci*.

La dernière opération, que l'on nomme le *poli*, s'exécute en frottant la glace avec un lourd polissoir garni de feutre ; on interpose entre la glace et le polissoir du colcothar (oxyde de fer) à divers degrés de finesse.

## VERRE A BOUTEILLES.

Le verre à bouteilles contient peu de potasse et de soude, une grande quantité de chaux, d'alumine, d'oxyde de fer, et un peu d'oxyde de manganèse.

On emploie dans cette fabrication des sables jaunes, des cendres neuves, de la soude de varech, des cendres lessivées qu'on appelle *charrées*, des résidus de lessivage de soude du commerce, de l'argile commune.

La fusion se fait à la houille et à creusets ouverts (pl. XXIV, fig. 6).

La couleur du verre à bouteilles ne nuit pas à son débit ; le point essentiel dans cette fabrication est de produire économiquement des verres d'une grande ténacité. La coloration verdâtre foncée du verre à bouteilles est due au protoxyde de fer ou à l'oxyde de fer magnétique. Le verre à bouteilles que l'on fabrique sur les bords du Rhin est coloré en jaune par un mélange de peroxyde de manganèse et d'oxyde de fer.

On a l'habitude d'introduire dans la composition du verre à bouteilles une grande quantité de *calcin* (débris de bouteilles); mais il paraît démontré aujourd'hui que le calcin rend le verre plus *sec* et plus cassant. Les bonnes verreries ne font entrer que des matières neuves dans la fabrication du verre à bouteilles.

Voici les proportions d'un mélange employé pour la fabrication du verre à bouteilles :

| | |
|---|---|
| Sable jaune | 100 |
| Soude de varech | 30 à 40 |
| Charrées | 160 à 170 |
| Cendres neuves | 30 à 40 |
| Argile jaune | 80 à 100 |
| Calcin | 100 |

Dans le verre à bouteilles, l'oxygène de la silice est le double de celui des bases ; l'oxygène de l'alumine et de l'oxyde de fer est la moitié de l'oxygène de la chaux et de la potasse.

Voici les résultats de l'analyse de deux verres à bouteilles, le premier de bonne qualité, et le second, qui renferme un excès de chaux, facilement attaquable par les acides les plus faibles :

| | | |
|---|---|---|
| Silice | 59,00 | 49,00 |
| Chaux | 19,90 | 24,75 |
| Potasse | 1,70 | 2,00 |
| Soude | 10,00 | 7,25 |
| Alumine | 1,20 | 4,10 |
| Magnésie | 0,50 | 2,00 |
| Oxyde de fer | 7,00 | 10,10 |
| Oxyde de manganèse | traces | traces |

(M. WARINGTON.)

Pour faire une bouteille, le souffleur cueille, au moyen de sa canne, une certaine quantité de verre fondu ; il souffle en tournant le verre dans un moule qui présente intérieurement la forme de la bouteille, relève ensuite la bouteille, enfonce le cul, la détache et place le cordon avec une traînée de verre. La bouteille est portée ensuite dans le four à recuire.

## VERRE A PIVETTE.

Le verre à pivette est employé pour la confection des fioles à médecine et des objets communs.

Ce verre est moins fusible que le verre ordinaire.

On fait entrer dans sa préparation des sables ferrugineux. C'est la présence du fer qui donne à ce verre la teinte verte qu'on lui connaît. Sa composition est très variable et se rapproche de celle du verre à bouteilles. L'oxygène de la silice et l'oxygène des bases s'y trouvent dans les rapports suivants : 6 : 1 — 5 : 1 — 7 : 2 — 3 : 1.

## CRISTAL.

On donne le nom de *cristal* à un verre à base de potasse et d'oxyde de plomb. Le prix élevé des matières qui entrent dans la composition du cristal, et les soins de toute espèce qu'exige sa fabrication, font que le cristal doit être considéré comme un produit de luxe.

Les matières qui servent à préparer le cristal doivent être d'une grande pureté; il faut que la silice soit autant que possible exempte de fer et de matières organiques : les sables d'Étampes, d'Aumont, de Fontainebleau, sont ceux que l'on emploie de préférence dans les cristalleries; on recherche principalement le sable le plus fin. La finesse du grain est une condition essentielle pour obtenir un bon mélange du sable avec les fondants.

Pour reconnaître la pureté du sable que l'on doit employer dans la fabrication du cristal, le mieux est de le calciner au contact de l'air à une haute température; pendant cette calcination, le fer contenu dans le sable passe à l'état de peroxyde, et produit une coloration rougeâtre : le sable le plus pur est celui qui se colore le moins; il est, du reste, presque impossible de trouver des sables qui ne contiennent pas de traces de fer.

Le carbonate de potasse demande une purification préalable, qui consiste à faire dissoudre ce sel dans l'eau et à le débarrasser, par cristallisation, des sulfates et des chlorures qu'il peut contenir. Le carbonate de potasse, étant plus soluble que les sels précédents, reste dans les eaux mères; on l'en retire en évaporant la liqueur à sec.

On ne doit employer dans la fabrication du cristal que des vases et des instruments de fer; les objets de cuivre seraient attaqués par la potasse et coloreraient le cristal en vert.

On a cherché en vain jusqu'à présent à faire du cristal incolore en remplaçant le carbonate de potasse par le carbonate de soude; ce dernier sel donne toujours à la masse une teinte verdâtre.

La litharge du commerce ne peut être employée dans la confection du cristal, parce qu'elle contient des oxydes de cuivre et de fer, qui coloreraient la masse vitreuse. On la remplace par le minium, qui est plus pur.

On croit généralement que le minium est employé dans les cristalleries parce que l'excès d'oxygène contenu dans cet oxyde sert à brûler les matières organiques qui se trouvent dans le carbonate de potasse; mais on peut expliquer autrement le rôle que joue le minium dans la fabrication du cristal, et la préférence qu'on lui donne sur la litharge.

Il résulte d'expériences récentes que le cristal contient toujours du carbonate de potasse (Clémandot et Fremy). Le plomb, qui se trouve souvent à l'état de liberté dans les litharges, peut décomposer, sous l'influence de la chaleur, le carbonate de potasse contenu dans le cristal et pro-

duire des bulles d'oxyde de carbone qui, en se renouvelant sans cesse dans la masse vitreuse, rendent l'affinage du cristal très difficile.

Nous pensons donc que si l'on emploie le minium dans la fabrication du cristal de préférence à la litharge, c'est : 1° parce que le minium est plus pur que la litharge; 2° parce qu'il ne contient jamais de plomb métallique qui peut agir sur le carbonate de potasse contenu dans le cristal et s'opposer à l'affinage.

Le plomb qui sert à faire le minium doit être aussi pur que possible; car tous les autres métaux, et principalement le cuivre, coloreraient le cristal.

On peut fabriquer le cristal dans des pots ouverts, mais il faut alors se servir de bois comme combustible; le chauffage au charbon de terre nécessite l'emploi de pots couverts.

Nous donnons dans l'atlas (pl. XXIV, fig. 2 et 3) le dessin d'un four à cristal à pots couverts.

Le dosage des matières qui servent à faire le cristal varie avec la nature du combustible que l'on emploie et la température que donne le four. Plus cette température est élevée, moins on a de fondant à ajouter; il en résulte d'ailleurs de l'économie dans l'opération, et une amélioration dans le produit, car les fondants sont les corps véritablement dispendieux dans cette fabrication; et, toutes choses égales d'ailleurs, le cristal qui contient le plus de silice est le plus blanc et surtout le plus éclatant. Une construction de four bien entendue, des combustibles de bonne qualité, sont les éléments essentiels d'une bonne fabrication. On ne doit pas chercher, dans la préparation du cristal, à obtenir une fusion trop rapide : si, par exemple, la masse était complétement fondue au bout de quinze à dix-huit heures, il serait convenable de la maintenir encore cinq ou six heures en fusion, afin de laisser le cristal s'affiner et se débarrasser des bulles de gaz qui se trouvent retenues dans la masse.

Voici les dosages qui sont le plus généralement employés pour faire le cristal :

| *Fours à la houille et à pots couverts.* | | *Fours chauffés au bois.* | |
|---|---|---|---|
| Sable pur | 300 | Sable pur | 300 |
| Minium | 200 | Minium | 200 |
| Carbonate de potasse purifié | 90 à 95 | Carbonate de potasse purifié | 100 |
| | | Groisil | 300 |
| | | Oxyde de manganèse | 0,45 } au |
| | | Acide arsénieux | 0,60 } besoin. |

Le cristal étant une fois fondu et *affiné*, on l'*écrème* pour enlever les substances étrangères qui remontent toujours à la partie supérieure de la masse fondue, et l'on *cueille*, au moyen de la canne, la quantité de cris-

tal nécessaire pour faire une pièce : en soufflant dans la canne et s'aidant de quelques outils très simples, l'ouvrier donne à la pièce toutes les formes imaginables.

Le cristal peut aussi être coulé dans des moules de fonte ou de cuivre. Depuis quelques années, on suit en France une méthode employée depuis longtemps en Bohême, qui consiste à mouler le cristal dans des moules de bois : ce procédé a l'avantage de laisser au cristal son poli et sa pureté, ce qu'on n'obtient jamais avec un moule de métal. Pour éviter la carbonisation des moules de bois, l'ouvrier a soin de les tremper dans l'eau de temps en temps et de tourner continuellement la pièce afin que le contact du cristal rouge et du bois ne se prolonge pas trop longtemps. En prenant ces précautions, on peut mouler jusqu'à 200 pièces dans le même moule sans qu'elles présentent de changements dans leurs dimensions.

On taille le cristal en l'ébauchant d'abord à l'aide d'une meule de fer, avec interposition de sable; on l'adoucit avec une meule de grès, et on le polit, au moyen d'une meule de bois, avec de la pierre ponce. Le dernier poli se donne avec une meule de liége et de la potée d'étain.

## VERRES COLORÉS.

Les corps que l'on emploie pour colorer le verre ou le cristal sont en général des oxydes métalliques que l'on purifie pour cet usage aussi complétement que possible.

Les verres colorés étant destinés le plus souvent à être *doublés*, c'est-à-dire à être superposés les uns aux autres, doivent se dilater également sous l'influence de la chaleur ; on ne peut arriver à ce résultat que par tâtonnement. Les oxydes que l'on emploie pour colorer les verres doivent toujours être essayés, soit avec un verre ordinaire, soit avec un verre plombeux.

Les principales couleurs sont produites par les corps suivants :

*Bleu saphir.* — Oxyde de cobalt.

*Bleu céleste.* — Deutoxyde de cuivre.

*Rouge pourpre.* — Protoxyde de cuivre.

*Vert.* — Oxyde de chrôme.

*Jaune-serin.* — Oxyde d'uranium.

*Violet.* — Peroxyde de manganèse.

*Rouge ou rose.* — Or.

*Jaune.* — Chlorure d'argent.

Nous examinerons successivement les principaux verres colorés.

Le *verre coloré en bleu saphir* ne présente aucune difficulté dans sa préparation; l'oxyde de cobalt n'a pas même besoin d'être d'une pureté parfaite. Quand le verre est fondu, on y ajoute une quantité d'oxyde de cobalt qui varie avec l'intensité du bleu que l'on veut produire. En gé-

néral, une petite quantité d'oxyde suffit pour donner un verre très fortement coloré.

Le *verre coloré en bleu céleste* peut être produit, comme nous l'avons dit, avec le deutoxyde de cuivre ; mais la teinte bleue ne s'obtient avec l'oxyde de cuivre que dans le cas où le verre est alcalin. Le deutoxyde de cuivre donne une teinte d'un *vert-émeraude* lorsqu'il est mélangé à de l'oxyde d'uranium, qui, colorant les verres en jaune, produit une teinte verte avec la couleur bleue due au deutoxyde de cuivre.

Le *verre pourpre* s'obtient avec le protoxyde de cuivre. La préparation de ce verre présente souvent de grandes difficultés. Pour produire une belle teinte pourpre avec le protoxyde de cuivre, on doit éviter l'influence de tous les corps qui pourraient céder de l'oxygène et faire passer le protoxyde de cuivre à l'état de deutoxyde ; aussi emploie-t on avec avantage dans cette préparation les matières organiques, les sels de protoxyde de fer, de protoxyde d'étain, etc.

On prépare plusieurs espèces de *verres colorés en vert*. Le *vert d'herbe* s'obtient avec du sesqui-oxyde de chrôme, ou avec un mélange de verre d'antimoine et d'oxyde de cobalt. Le *vert-bouteille* se prépare avec l'oxyde de fer des battitures. Le *nouveau vert-émeraude* s'obtient avec un mélange d'oxydes de nickel et d'uranium.

Les *verres d'un jaune-serin* s'obtiennent au moyen de l'oxyde d'uranium. Ces verres présentent un double reflet et sont dichroïdes ; il faut éviter l'emploi du cristal dans leur préparation ; les verres à base de chaux sont ceux qui donnent les meilleurs résultats. (M. Péligot.)

Les *verres violets* se préparent toujours avec le peroxyde de manganèse, dont le pouvoir colorant est très considérable ; les plus belles teintes s'obtiennent en introduisant dans les verres une certaine quantité d'azotate de potasse avec l'oxyde de manganèse.

Les *verres roses* ou *pourpres* s'obtiennent avec l'or dissous dans l'eau régale, ou au moyen du pourpre de Cassius. La préparation de ce verre est difficile et exige un véritable tour de main dont chaque fabricant fait un secret : le verre coloré par l'or est d'abord incolore au moment du mélange du verre fondu avec le sel d'or, et ne prend sa belle teinte pourpre qu'en le soumettant à une espèce de recuit ; on pense généralement que c'est de l'or très divisé qui colore le verre en rose.

Le verre rose que l'on appelle *rubis de Bohême* se prépare en fondant ensemble :

| | |
|---|---|
| Quartz étonné et pulvérisé | 100 |
| Minium | 150 |
| Potasse fine frittée | 30 |
| Borax fondu | 20 |
| Sulfure d'antimoine | 5 |
| Peroxyde de manganèse | 5 |
| Or détonant broyé avec de l'essence de térébenthine | 5 |

Le *verre jaune ambré* se produit avec le chlorure d'argent ; cette coloration se fait rarement pour les verres *de masse*. Les verres ambrés sont ordinairement colorés à leur surface : on les destine en général à la gravure.

On obtient encore des verres jaunes : 1° avec du poussier de charbon ; 2° avec un mélange de minium et de verre d'antimoine ; 3° avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'un grand excès de peroxyde de fer.

On donne le nom de *verres doublés* à des pièces formées de deux verres qui sont superposés l'un à l'autre ; c'est ordinairement du cristal incolore que l'on recouvre d'un cristal coloré. Pour obtenir les effets de doublé, l'ouvrier plonge sa canne d'abord dans un creuset qui contient du cristal incolore et ensuite dans du cristal coloré ; au moyen de l'insufflation ou des procédés ordinaires de moulage, il obtient des pièces qui sont formées de deux couches différentes de cristal ; en enlevant ensuite à certains endroits, à l'aide de la taille, le verre coloré, on peut produire des dessins très variés de verre coloré sur un fond incolore.

Le *verre triplé* est formé de trois couches différentes de verre ; la couche intermédiaire est une couche d'émail ou de verre opaque. Ce verre s'obtient par la même méthode que le verre doublé, en trempant successivement la canne dans trois creusets contenant des espèces différentes de verres.

## ÉMAIL.

L'émail est un verre incolore, tenant en suspension dans sa masse un corps opaque. Les substances qui peuvent être employées pour produire l'émail sont l'acide stannique, l'acide arsénieux, l'antimoniate d'antimoine, le phosphate de chaux, le sulfate de potasse : l'émail est formé en général par un verre très fusible, afin que la température que l'on emploie pour le fondre ne soit pas assez élevée pour volatiliser le corps qui doit opacifier le verre. Le mélange des matières doit être aussi parfait que possible. Pour opacifier avec l'acide stannique on produit cet acide en même temps que l'on oxyde le plomb qui doit entrer dans la composition du verre, en chauffant à l'air un mélange de 15 parties d'étain et de 100 parties de plomb. Il se forme ainsi un stannate de plomb, qui est débarrassé par des lavages de toutes les parties métalliques qu'il peut retenir et que l'on appelle *calcine*.

Cette calcine est ensuite frittée avec du sable et du carbonate de potasse, dans les proportions suivantes : 100 parties de sable, 200 parties de calcine et 80 parties de carbonate de potasse. Cette fritte sert de base à tous les émaux.

On prépare en Silésie et en Bohême un verre opalin, nommé *verre d'albâtre*, en introduisant dans du verre fondu une certaine quantité de

verre froid que l'on a préalablement étonné ; on travaille ensuite le verre à une température aussi basse que possible.

## VERRES DE VENISE. — VERRES FILIGRANÉS.

Le verre de Venise contient, dans son épaisseur, des dessins variés, formés par des fils d'émail opaque différemment colorés, d'une finesse et d'une ténuité extrêmes. Nous ferons connaître ici le principe de cette ingénieuse fabrication.

Pour préparer le verre de Venise, on commence par étirer des fils d'émail de 1 ou 2 millimètres de diamètre, et d'une longueur de 8 à 10 centimètres. Ces fils sont placés dans des moules cannelés ; on introduit dans ces moules du cristal chaud, qui empâte et colle tous les fils d'émail qui conservent leur parallélisme et la position qu'on leur a donnée dans les moules. On introduit cette *paraison* dans du cristal : les fils d'émail se trouvent ainsi compris entre deux épaisseurs de cristal ; la masse vitreuse est ensuite étirée, et on la tourne en même temps entre les doigts, de manière à former des spirales. La variété des dessins que présentent les baguettes dépend de la disposition des moules dans lesquels les fils d'émail ont d'abord été placés. Lorsqu'on a obtenu ainsi une série de baguettes qui ont de 15 à 20 mètres de longueur, on les coupe en morceaux de 30 à 35 centimètres, que l'on place les uns à côté des autres dans un moule qui a été porté à une température assez élevée pour déterminer leur accolement. On obtient ainsi une masse vitreuse, qui se travaille par les procédés ordinaires.

## MILLEFIORI.

Le verre que l'on nomme *millefiori* est tout à fait semblable, quant à sa préparation, au verre de Venise ; il se compose de petites fleurs ou d'étoiles formées d'émaux diversement colorés, et qui sont comprises dans une masse de verre incolore.

Les fleurs ou étoiles se font dans des moules comme les baguettes de verre de Venise, et se réunissent entre elles par le même procédé.

## FLINT-GLASS.

Ce verre contient plus d'oxyde de plomb que le cristal. Sa densité est égale à 3,6 ; il doit être très homogène, sans bulles et peu coloré ; il est destiné aux besoins de l'optique : on produit du flint-glass propre à la confection des objectifs de grand diamètre, en remuant continuellement le verre en fusion avec un agitateur d'argile blanche qui peut se dissoudre dans le verre sans le colorer. Les objectifs de bonne qualité et d'un diamètre assez grand sont fort rares, et d'un prix très élevé.

Voici un dosage employé pour la préparation du flint-glass :

| | |
|---|---|
| Sable pur | 300 |
| Minium | 300 |
| Potasse | 150 |
| Nitre | 10 |
| Acide arsénieux | 0,45 |
| Oxyde de manganèse | 0,60 |

## STRASS INCOLORE.

Le strass incolore est un verre qui se rapproche du flint-glass par ses propriétés et sa composition. La bijouterie l'emploie pour imiter les diamants. Les matières dont on se sert pour le préparer doivent être d'une pureté parfaite. Il faut qu'elles soient mélangées aussi intimement que possible, que la fusion se fasse lentement, qu'elle soit prolongée au moins pendant vingt-cinq ou trente heures, et que la masse vitreuse se refroidisse lentement pour qu'elle éprouve un véritable recuit.

M. Douault, qui s'est particulièrement occupé de la fabrication du strass, a proposé les dosages suivants :

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Cristal de roche | 300 | » | 300 |
| Sable | » | 300 | » |
| Minium | 470 | » | 462 |
| Céruse de Clichy | » | 514 | » |
| Potasse à l'alcool | 163 | 96 | 168 |
| Borax | 22 | 27 | 18 |
| Acide arsénieux | 1 | 1 | 0,5 |

On obtient avec le cristal de roche un strass plus dur que celui qui est fait avec le sable ; mais ce strass est souvent trop blanc et jette moins de feu que celui qui est légèrement jaune.

## STRASS COLORÉS.

Ces verres sont destinés à reproduire des imitations de pierres naturelles. Leur préparation exige de grandes précautions.

On obtient les strass colorés en faisant fondre le strass incolore avec des oxydes métalliques. Nous donnerons ici la composition de quelques pierres précieuses artificielles.

| | | |
|---|---|---|
| TOPAZE | Strass incolore | 1000 |
| | Verre d'antimoine | 40 |
| | Pourpre de Cassius | 1 |

Cette pierre présente quelquefois pendant sa fabrication de remarquables changements de teinte ; elle peut passer du jaune au rouge rubis, suivant la température et la durée du feu.

Rubis. — On obtient cette pierre artificielle en fondant pendant trois heures 1 partie de *matière topaze* avec 8 parties de strass incolore; en réchauffant ensuite la masse vitreuse au chalumeau, on lui voit prendre une belle teinte rouge.

| | | |
|---|---|---|
| Émeraude | Strass incolore | 1000 |
| | Oxyde de cuivre pur | 8 |
| | Oxyde de chrôme | 0,2 |
| Saphir | Strass incolore | 1000 |
| | Oxyde de cobalt | 15 |
| Améthyste | Strass incolore | 1000 |
| | Oxyde de manganèse | 8 |
| | Oxyde de cobalt | 5 |
| | Pourpre de Cassius | 0,2 |
| Aigue-marine | Strass incolore | 1000 |
| | Verre d'antimoine | 7 |
| | Oxyde de cobalt | 0,4 |
| Grenat syrien | Strass incolore | 1000 |
| | Verre d'antimoine | 500 |
| | Pourpre de Cassius | 4 |
| | Oxyde de manganèse | 4 |

## AVENTURINE.

On fabrique depuis longtemps à Venise, par des procédés tenus secrets, un verre contenant dans sa masse des cristaux octaédriques et brillants de cuivre métallique.

Malgré des efforts tentés à différentes reprises, on n'avait pas jusqu'à présent reproduit en France l'aventurine de Venise, dont le prix est très élevé. Le secret de cette fabrication vient d'être trouvé récemment (Clémandot et Fremy). L'aventurine s'obtient en chauffant, en présence d'une masse vitreuse, un mélange de protoxyde de cuivre et de silicate de protoxyde de fer. Dans cette réaction, le silicate de protoxyde de fer s'empare de l'oxygène du protoxyde de cuivre, et se transforme en silicate de peroxyde de fer qui ne colore pas sensiblement la masse; le cuivre régénéré cristallise alors en octaèdres parfaitement réguliers.

Pour obtenir de l'aventurine présentant toutes les qualités qu'exige la bijouterie, il faut se placer dans des circonstances de température que la pratique peut seule indiquer et qui rendent cette fabrication assez difficile.

## HYALITHE.

On donne le nom d'*hyalithe* à un verre ordinairement coloré en noir, que l'on obtient en faisant fondre avec du verre ordinaire, des os calcinés, des scories de forge, du poussier de charbon, des basaltes, des

laves, etc. L'hyalithe est souvent aussi dure que la porcelaine et peut la remplacer dans plusieurs de ses usages.

---

## PEINTURE SUR VERRE.

On emploie pour la peinture sur verre deux procédés différents.

Dans le premier procédé, le verre est coloré dans sa masse par des oxydes métalliques, et découpé ensuite en fragments de diverses formes, qui sont réunis au moyen de baguettes de plomb.

Le second procédé consiste à peindre le verre comme on peint la porcelaine, et à le cuire ensuite au moufle.

En combinant ces deux procédés, on obtient des vitraux colorés d'un bel effet.

Les couleurs employées dans la peinture sur verre doivent avoir une transparence que ne demande pas la peinture sur porcelaine. Aussi préfère-t-on, pour la peinture sur verre, l'oxyde de cuivre à l'oxyde de chrôme pour produire les teintes vertes, l'oxyde de chrôme ne donnant que des couleurs opaques.

Dans la peinture sur verre, on peut appliquer les couleurs sur chacune des deux surfaces du verre; la surface placée extérieurement reçoit en général toutes les ombres, qui sont ainsi plus vives et plus arrêtées.

---

# POTERIES (1).

## GÉNÉRALITÉS SUR LES POTERIES.

On donne le nom de *poteries* aux différents objets fabriqués avec des argiles et soumis ensuite à l'action du feu.

L'argile, que nous avons considérée précédemment comme un silicate d'alumine, forme la base de toutes les pâtes céramiques. Toutefois les poteries ne se fabriquent pas avec l'argile seule, qui, lorsqu'on la calcine, se fendille irrégulièrement et éprouve un retrait considérable.

Pour obtenir les pâtes céramiques, on ajoute à l'argile une substance que l'on nomme matière *dégraissante*, et qui forme, en s'unissant à l'argile sous l'influence de la chaleur, un mélange homogène pouvant, comme le grès et la porcelaine, éprouver au feu un retrait régulier et une sorte de demi-fusion.

Toute pâte céramique se compose donc d'une substance argileuse plastique et d'une substance dégraissante.

Les principales matières plastiques sont : les argiles, les marnes, la magnésie (silicate de magnésie), le kaolin, les talcs.

Les matières non plastiques ou dégraissantes, sont : le silex, les sables, le quartz, le feldspath, la craie, les os calcinés, les sulfates de baryte ou de chaux.

La nature et la proportion des bases qui entrent dans la composition d'une pâte céramique ont une grande influence sur les qualités des poteries que l'on confectionne avec cette pâte. Ainsi la silice unie à l'alumine pure formerait le type d'une pâte complétement infusible, qui conviendrait à la fabrication des briques réfractaires.

La chaux, la magnésie, l'oxyde de fer ajoutés à la silice et à l'alumine produisent une pâte céramique qui par la chaleur peut éprouver une sorte de *fritte*, une demi-fusion.

La potasse et la soude donnent de la fusibilité à la pâte et la rendent propre à la fabrication de la porcelaine en rapprochant sa composition de celle des verres.

### PRÉPARATION DES PATES.

La préparation des pâtes des différentes poteries fines se compose d'une série d'opérations que nous décrirons sommairement.

(1) Les détails que nous allons donner sur les poteries sont extraits en grande partie de l'excellent ouvrage de Brongniart sur les arts céramiques.

### Lavage.

Les argiles sont ordinairement mélangées avec des cailloux et des substances siliceuses qui peuvent nuire à la fabrication. On les enlève en mettant l'argile en suspension dans l'eau. Lorsque les argiles sont très plastiques, on est obligé d'employer des moyens mécaniques pour les diviser et les mettre en suspension dans l'eau. Le *délayage* des argiles devient beaucoup plus facile quand on les dessèche préalablement et qu'on les réduit en une poudre grossière qu'on jette ensuite peu à peu dans l'eau.

Lorsque l'argile impure est délayée dans une grande quantité d'eau, les matières étrangères tombent au fond de l'eau, qui, décantée rapidement, laisse déposer par le repos l'argile purifiée.

### Broyage.

Les substances qui entrent dans la composition des pâtes céramiques, telles que le quartz, le silex, le feldspath, ont souvent une grande dureté.

Pour les réduire en poudre, on les broie à la meule, après les avoir rendues plus friables en les faisant rougir et les refroidissant subitement par une immersion dans l'eau froide.

Les meules employées pour le broyage des matières céramiques sont généralement de grès. Le broyage se fait d'ordinaire avec de l'eau.

### Mélange intime des matières.

Lorsque les éléments des pâtes céramiques sont amenés à l'état de ténuité qu'on désire, on en opère le mélange par l'intermédiaire de l'eau. Les matières doivent être travaillées à l'état de bouillie claire ; une trop grande quantité d'eau déterminerait la séparation des matières solides suivant l'ordre des densités.

### Ressuage.

Le mélange une fois formé n'est pas maniable, et ne peut être abandonné à lui-même, car les substances qui le composent, étant d'inégale pesanteur, pourraient se séparer.

L'opération qui enlève à la pâte son excès d'humidité porte le nom de *ressuage* ou *raffermissement des pâtes ;* on l'exécute en exposant la pâte à l'air, ou en la plaçant dans des caisses de plâtre poreuses, ou dans des caisses de terre cuite légèrement chauffées. On a aussi proposé l'emploi de sacs de toile imprégnée d'huile, qu'on remplit de pâte liquide et qu'on soumet à l'action d'une forte presse. On a fait usage, pour le raffermissement des pâtes à faïences fines, de filtres de laine tendus sur des trémies de fonte dans lesquelles on opérait un vide partiel par la condensation de la vapeur d'une machine.

### Pétrissage.

La pâte amenée par le ressuage à une fermeté suffisante pour qu'on puisse la travailler, a besoin d'être pétrie, battue, maniée, pour acquérir l'homogénéité convenable. L'opération du *pétrissage*, essentielle pour la plupart des pâtes, est exécutée par un ouvrier marchant pieds nus sur une aire de bois ou de pierre, qui pétrit la pâte en piétinant du centre à la circonférence. Pour les poteries autres que la porcelaine, cette opération se fait au moyen de diverses machines, lorsqu'on emploie de grandes quantités de pâte. L'action de ces machines remplace en même temps les opérations subséquentes du battage et du coupage.

Dans les fabrications de poteries communes, telles que celles des briques, des tuiles, de la faïence commune, etc., on emploie la pâte dès qu'elle a subi les préparations précédentes ; mais pour les fabrications de poteries fines, on soumet la pâte à une façon préparatoire qui porte le nom d'*ébauchage*, et ensuite au *battage* et au *coupage*.

### Pourriture des pâtes.

Une dernière opération contribue à donner à la pâte céramique une homogénéité parfaite ; elle consiste à abandonner pendant plusieurs mois la pâte dans des caves humides : on l'appelle *pourriture des pâtes*.

Un séjour dans un lieu humide fait éprouver aux matières organiques contenues dans la pâte une sorte de putréfaction, les noircit et détermine probablement dans la masse un dégagement de gaz qui rend le mélange plus homogène. Nous devons dire cependant que l'utilité de la pourriture des pâtes n'est pas nettement établie ; il arrive souvent que dans une fabrique de porcelaine, pour les nécessités de la fabrication, on est obligé d'employer les pâtes peu de temps après leur préparation : on a reconnu que les objets fabriqués avec cette pâte nouvelle ne sont pas plus défectueux que ceux qui ont été faits avec la pâte ancienne.

## FAÇONNAGE.

Lorsque la pâte céramique est faite, on procède à la *façon*.

Nous ne pouvons décrire avec détail les procédés qui sont employés pour façonner les pièces. La façon se donne le plus souvent en plaçant la pâte humide sur un tour à potier qui est mis en mouvement par le pied, et en travaillant la pièce avec les mains : c'est ce que l'on nomme l'*ébauchage ;* la pièce est alors terminée sur le tour au moyen d'outils nommés *tournassins*, qui sont des lames d'acier tranchantes de formes variables. La pâte qui doit subir le *tournassage* doit avoir subi un commencement de dessiccation, afin qu'elle puisse s'enlever en copeaux par l'action des outils.

Un grand nombre de pièces s'obtiennent par *moulage*, en comprimant la pâte dans des moules poreux, de plâtre ou de terre cuite. Toutes les pièces rapportées, telles que les anses, les becs, etc., sont moulées séparément et collées avec de la *barbotine* (pâte délayée en consistance de bouillie). Pour certaines pâtes et pour les pièces qui ne présentent pas beaucoup de relief, le moulage s'exécute dans des moules métalliques enduits d'essence de térébenthine, dans lesquels la pâte est comprimée par une presse mécanique : c'est ainsi que l'on confectionne les boutons de pâte céramique. On emploie aussi des machines pour fabriquer les poteries très communes, telles que briques, tuiles, tuyaux de terre cuite, etc.

Les cornues et les tubes de porcelaine, les grandes plaques pour tableaux, les pièces qui doivent être minces et régulières, sont façonnés par le procédé du *coulage*, qui consiste à couler, dans un moule poreux, une pâte formant une bouillie très claire ; le moule absorbant l'eau rapidement, il se forme sur ses parois un dépôt dont on augmente l'épaisseur en faisant écouler l'excès de pâte liquide et remplissant de nouveau le moule.

## VERNIS.

Lorsque les pièces sont façonnées et séchées avec soin, tantôt on les passe immédiatement au four pour leur donner une demi-cuisson ou une cuisson complète ; tantôt, avant toute cuisson ou après la demi-cuisson, on les recouvre d'un enduit vitreux, qui se nomme *émail*, *vernis*, *couverte*, et qui est destiné à rendre les poteries imperméables aux liquides, à détruire leur rugosité, à masquer la couleur rougeâtre que présente souvent leur pâte, et à leur donner des teintes agréables à l'œil.

Un bon vernis doit s'étendre uniformément à la surface de la poterie, sans pénétrer trop avant ; sinon il s'effacerait et deviendrait ce qu'on appelle un vernis *terne*, *desséché*, *ressuyé*.

Le degré de fusibilité d'un vernis doit être approprié à la pâte ; un vernis trop peu fusible s'étend mal.

Une des conditions importantes et aussi la plus difficile à remplir dans l'application d'un vernis, est de mettre sa dilatation en rapport avec celle de la pâte, sans quoi le vernis se fendille et forme des *tressaillures*. Ces tressaillures nuisent beaucoup aux bonnes qualités de la poterie, surtout lorsque sa pâte est poreuse ; elles permettent les infiltrations de liquides et de corps gras. Cependant lorsque les tressaillures sont disposées symétriquement comme dans certaines porcelaines de Chine, elles donnent du prix aux pièces, qui portent alors le nom de *porcelaines truitées*.

Les principales matières employées comme vernis sont, le feldspath, les ponces, le sel marin, les alcalis, l'acide borique, le phosphate de

chaux, le sulfate de baryte, les silicates de plomb, l'acide stannique, les sulfates métalliques, les oxydes de plomb, de manganèse, de fer, de cuivre.

Les vernis transparents sont produits par des corps alcalins et vitreux, par le feldspath, l'oxyde de plomb. Les vernis opaques s'obtiennent au moyen de l'acide stannique ou du phosphate de chaux. Les vernis colorés se font en ajoutant aux vernis transparents ou opaques des oxydes ou des sulfures métalliques.

On applique les vernis de différentes manières : lorsque les pâtes sont encore poreuses, qu'elles n'ont subi qu'un feu de *dégourdi*, on les vernit en les plongeant dans de l'eau qui tient en suspension les matières qui doivent former la couverte. Si la pâte a été cuite complétement, de manière qu'elle ne soit plus absorbante, on pose le vernis par *arrosement ;* le vernis est alors délayé avec de l'eau, de manière à former une bouillie épaisse qu'on étale en la promenant à la surface des pièces. Les poteries communes, qui ne doivent subir qu'une seule cuisson et qui se délayeraient dans l'eau, sont vernies par *aspersion ;* on saupoudre les pièces avec du minium, de la litharge ou de l'alquifoux, réduits en poussière.

Quelquefois on applique le vernis par volatilisation, en dégageant dans le four une vapeur saline ou métallique, comme les vapeurs de sel marin, qui, s'étendant sur les pièces portées à l'incandescence, sont décomposées par l'action de la silice et de la vapeur d'eau, et forment du silicate de soude qui recouvre les pièces d'un enduit vitreux.

Souvent le vernis se cuit à la même température que la pâte, comme dans les poteries communes ; mais souvent aussi le vernis doit être cuit à une température beaucoup plus basse que la pâte, ce qui nécessite deux cuissons successives. On commence par faire cuire complétement la pâte, et on la transforme en ce qu'on appelle un *biscuit ;* on cuit en second lieu le vernis que l'on applique sur le biscuit par arrosement ou aspersion.

## CUISSON DES PATES.

La cuisson des poteries a pour effet de leur donner assez de solidité pour qu'on puisse les manier sans les briser ; elle les rend en outre imperméables aux liquides.

L'échelle des températures de cuisson s'étend depuis 50° du thermomètre centigrade jusqu'à 140° du pyromètre de Wedgwood, c'est-à-dire au point de fusion de la fonte.

La forme des fours employés pour cuire les poteries est variable ; cependant, pour les poteries fines, telles que la porcelaine, la faïence, on a généralement adopté les *fours à alandier* ; du nom des foyers, ordinairement au nombre de quatre, qui sont placés à leur base (pl. XXIV, fig. 1).

On donne le nom d'*encastage* à l'opération qui met les pièces en état de subir, sans être déformées, l'action du feu de cuisson. Pour encaster, on place les pièces dans des espèces de supports ou étuis de terre

(nommés *cazettes*, et par corruption *gazettes*) qui sont faits de terre réfractaire, moins fusible que la pâte céramique. La manière d'encaster les poteries varie suivant leur espèce. Lorsque les poteries sont recouvertes d'un vernis qui doit se vitrifier par le feu, on les fait porter par le plus petit nombre de points possible. Le fond des cazettes est toujours couvert de sable, pour que les pièces ne puissent pas y adhérer.

Les combustibles employés pour la cuisson des poteries sont le bois, la houille, la tourbe et quelquefois le lignite. Les combustibles destinés aux fours à poterie doivent brûler avec flamme. Le bois est le plus généralement adopté pour les poteries fines.

Pour juger de la température d'un four à poterie, on a soin de placer dans son intérieur de petites pièces nommées *montres*, qui sont de même pâte que les poteries que l'on veut cuire. On retire de temps en temps les montres qui indiquent, par les altérations qu'elles ont éprouvées, l'état de cuisson de la pâte.

Lorsque le grain de la pâte est grossier et que la température n'est pas assez élevée pour déterminer un commencement de vitrification, les pièces restent poreuses après la cuisson et très perméables à l'eau : c'est ainsi que l'on fabrique les vases servant à rafraîchir l'eau que l'on nomme *alcarazas*. Si la composition des pâtes permet aux molécules de se rapprocher les unes des autres par la cuisson, les poteries éprouvent une diminution de volume qui porte le nom de *retraite*.

La retraite change avec la température de cuisson, la nature des pâtes et le mode de fabrication ; elle varie depuis un douzième jusqu'à un cinquième en dimension linéaire. La retraite n'est pas la même dans toutes les dimensions ; elle est ordinairement plus grande dans le sens vertical que dans le sens horizontal.

Le calcul de la retraite qu'une pièce doit éprouver pendant la cuisson, pour qu'elle ne perde rien de l'élégance et de la régularité de sa forme, est un des points les plus délicats de l'art du potier.

## DÉCORATION DES POTERIES.

Les matières que l'on emploie pour décorer les poteries peuvent être réparties en quatre classes :

1° Les *couleurs vitrifiables* proprement dites ;

2° Les *engobes*, qui sont des matières terreuses fixées par un fondant vitreux ;

3° Les métaux à l'état métallique ;

4° Les *lustres métalliques*.

Les matières vitrifiables qui servent à décorer les poteries doivent remplir plusieurs conditions indispensables. Elles doivent :

1° Être fusibles et inaltérables à une température rouge, ce qui exclut

toute matière se volatilisant ou se décomposant par la chaleur, et par conséquent toute matière organique ;

2° Adhérer fortement aux corps sur lesquels on les applique ;

3° Conserver un aspect vitreux après la cuisson ;

4° Être inattaquables par l'air, l'humidité et les gaz qui peuvent exister dans l'atmosphère ;

5° Être en rapport de dilatabilité avec les différentes poteries ;

6° Être plus fusibles que les poteries elles-mêmes ;

7° Être assez dures pour résister au frottement.

Les *fondants* sont des matières vitrifiables incolores qu'on ajoute aux oxydes métalliques et aux métaux pour les faire adhérer aux poteries.

Les matières qui entrent dans la composition des fondants sont le sable, le feldspath, le borax ou l'acide borique, le nitre, le carbonate de potasse, le carbonate de soude, le minium, la litharge, l'oxyde de bismuth.

Dans la décoration des poteries, on distingue d'une part la coloration de leur pâte, et de l'autre l'application de couleurs vitrifiables sur le vernis qui les recouvre.

Lorsqu'on se propose de colorer la pâte, la couleur doit résister à la température de cuisson de la poterie, sans éprouver d'altération ; aussi les poteries qui se cuisent à une température très élevée, telles que la porcelaine dure, n'admettent-elles qu'un nombre de couleurs très limité, pour la coloration de leur pâte.

Lorsqu'au contraire on donne de la fusibilité à la pâte par l'addition de substances vitrifiables, comme pour la porcelaine tendre ou le grès cérame, la pâte peut recevoir des colorations assez variées.

Les couleurs pouvant résister sans altération à la température nécessaire pour cuire les vernis, les émaux ou couvertes de poteries, se nomment *couleurs de grand feu.* Celles qui ne peuvent supporter une température aussi élevée sans s'altérer, sont appelées *couleurs de moufle* ou *de réverbère.*

Les couleurs de grand feu ne sont pas nombreuses. Pour la porcelaine dure on ne connaît que le bleu de cobalt, le vert de chrôme, les bruns de fer, de manganèse et de chromate de fer, les jaunes obtenus avec l'oxyde de titane, les noirs d'uranium.

On fait usage aussi pour la porcelaine dure de couleurs appelées *couleurs de demi-grand feu* ou *couleurs de moufle dures* qui se cuisent à une température plus élevée que les couleurs de moufle ordinaires et peuvent recevoir diverses décorations, comme les couleurs de grand feu.

Pour la porcelaine tendre, on peut employer en outre les violets, rouges et bruns de manganèse, de cuivre et de fer ; pour les faïences fines et communes, les jaunes d'antimoine, les bruns de manganèse, les bleus de cuivre et les verts de chrôme.

Le nombre des couleurs de moufle est au contraire considérable ; on

emploie à la manufacture de Sèvres soixante-quinze compositions différentes. Ces couleurs sont broyées avec de l'essence de lavande ou de térébenthine et appliquées ensuite sur la poterie que l'on cuit au fourneau à moufle.

La peinture sur porcelaine se fait en général à deux feux : on cuit d'abord l'ébauche ; on la retouche et on la cuit de nouveau.

Nous croyons inutile de donner ici la composition de toutes les couleurs de moufle ; nous dirons seulement quels sont les corps qui entrent dans les principales couleurs.

*Bleu.* — Oxyde de cobalt.

*Rouge.* — Protoxyde de cuivre, pourpre de Cassius, peroxyde de fer.

*Vert.* — Oxyde de chrôme, deutoxyde de cuivre, mélange d'oxyde de cobalt, d'antimoniate d'antimoine et d'oxyde de plomb.

*Jaune.* — Oxyde d'uranium, chromate de plomb, certaines combinaisons d'argent, sous-sulfate de fer, mélange d'antimoniate d'antimoine et d'oxyde de plomb.

*Violet.* — Oxyde de manganèse, pourpre de Cassius.

*Noir.* — Mélange d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse et d'oxyde de cobalt.

*Blanc.* — Émail ordinaire.

Le fondant qu'on emploie le plus généralement pour les couleurs destinées à la peinture sur porcelaine a reçu le nom de *fondant aux gris :* on le mêle avec les gris, les noirs, les rouges, les bleus, les jaunes ; on le prépare en fondant 6 parties de minium, 2 parties de sable siliceux et 1 partie de borax. Les couleurs se composent ordinairement de 3 parties de ce fondant et de 1 partie de différents oxydes métalliques, en sorte qu'elles contiennent en général :

| | |
|---|---|
| Silice | 16,7 |
| Oxyde de plomb | 50,0 |
| Borax | 8,3 |
| Oxydes colorants | 25,0 |
| | 100,0 |

Les matières qui entrent dans la composition des couleurs doivent être préparées avec des précautions particulières. Les unes forment avec les fondants des composés fusibles : tel est l'oxyde de cobalt ; les autres conservent la couleur qui leur est propre et sont simplement *fixées* par les fondants : tels sont les oxydes de fer et de chrôme. Aussi, dans la préparation de ces derniers oxydes, s'attache-t-on à leur donner la couleur qu'ils doivent conserver après la cuisson. L'oxyde de fer peut fournir des rouges de nuances très variées, depuis le rouge orangé jusqu'au violet foncé ; on obtient ces différentes nuances en calcinant plus ou moins fortement le sulfate de protoxyde de fer.

Les Chinois ne font usage, pour la décoration de leurs porcelaines, que d'un très petit nombre de couleurs qui sont des silicates alcalins et plombifères colorés par quelques centièmes d'oxydes métalliques. Les rouges sont donnés par l'or très divisé ou par l'oxyde de fer (dont les Chinois ne connaissent qu'une seule nuance); les bleus par l'oxyde de cobalt ou l'oxyde de cuivre; les verts par l'oxyde de cuivre; les jaunes par l'antimoniate d'antimoine; les noirs par l'oxyde de cobalt ou l'oxyde de manganèse impurs. L'or employé pour les dorures est mélangé avec 1/10 de son poids de céruse, qui sert de fondant.

Les couleurs chinoises, contenant très peu de matières colorantes, doivent être appliquées sous une grande épaisseur; ces couleurs écaillent sur la porcelaine européenne, mais elles réussissent très bien sur la porcelaine chinoise dont la couverte présente une composition particulière, comme nous le verrons plus loin.

Outre les couleurs de moufle dont nous venons d'indiquer la composition, les Chinois emploient des couleurs dures pour fonds, dont quelques unes n'ont pas encore été reproduites en Europe.

(Ebelmen et M. Salvétat.)

On donne le nom de *lustres métalliques* à certaines décorations dans lesquelles les couleurs participent de l'éclat des métaux, ou dans lesquelles les métaux apparaissent pendant la cuisson avec leur éclat naturel, sans qu'il soit nécessaire de les soumettre au *brunissage*.

Le *lustre d'or* s'obtient en appliquant un mélange d'or fulminant et d'essence de térébenthine à la surface d'une poterie, et en la passant au feu de moufle.

Le *lustre cantharide* présente des teintes vives et brillantes, à reflets verdâtres. Ce lustre est produit par la réduction du chlorure d'argent sous l'influence de vapeurs combustibles. On l'obtient en appliquant d'abord à la surface d'une poterie un mélange de vernis vitrifiable, d'oxyde de bismuth et de chlorure d'argent, en faisant rougir la pièce au feu de moufle, et en l'exposant ensuite dans cet état à la fumée d'un combustible.

L'or qu'on emploie pour dorer la porcelaine s'obtient en précipitant le perchlorure d'or par le sulfate de protoxyde de fer ou l'azotate de protoxyde de mercure. L'or très divisé, ainsi produit, est lavé avec soin, puis mélangé avec 1/10 de son poids de sous-azotate de bismuth qui sert de fondant. Le mélange est broyé avec de l'essence de térébenthine et appliqué au pinceau ou par voie d'impression.

Les métaux passés au feu perdent une partie de leur éclat; l'or devient mat. On lui rend son poli en le frottant avec un corps dur. Cette opération porte le nom de *brunissage*. On ébauche avec un brunissoir d'agate, et l'on finit avec un brunissoir d'hématite.

---

### DIFFÉRENTES ESPÈCES DE POTERIES.

Après avoir présenté des notions générales relatives aux propriétés des pâtes céramiques, il nous reste à examiner les principales espèces de poteries.

Nous diviserons, avec Brongniart, les poteries en sept classes :

*Première classe.* — Terres cuites, comprenant les briques, les carreaux, les tuiles, les fourneaux de laboratoire, les pots à fleurs, les tuyaux de conduite pour la fumée, etc.

*Deuxième classe.* — Poteries communes.

*Troisième classe.* — Faïences communes ou italiennes.

*Quatrième classe.* — Faïences fines ou anglaises.

*Cinquième classe.* — Grès cérames ou poteries de grès.

*Sixième classe.* — Porcelaines dures ou chinoises.

*Septième classe.* — Porcelaines tendres, *naturelles* ou *artificielles.*

## I. TERRES CUITES.

Ces produits céramiques ne sont ordinairement recouverts d'aucun vernis, leur pâte est souvent hétérogène, à texture poreuse, composée d'argile figuline ou de marne argileuse. Cette pâte est marchée et quelquefois lavée préalablement ; elle est dégraissée soit avec du sable, soit avec du ciment ou des escarbilles de houille.

L'enduit vitreux qui recouvre certaines terres cuites est généralement plombeux. On l'obtient avec le sulfure de plomb naturel (alquifoux).

Le *façonnage* est grossier ; il se fait à la main, et rarement dans des moules.

La *cuisson* se fait à une température très variable, qui s'étend depuis la dessiccation au soleil jusqu'à la cuisson des grès.

Le *four* est formé en grande partie avec les pièces que l'on veut cuire.

Le *combustible* est la houille, la tourbe ou le bois.

### BRIQUES.

Les *briques* sont des matériaux artificiels que l'on emploie dans la construction des bâtiments et des fourneaux.

Les propriétés des briques doivent varier suivant les usages auxquels on les applique. Il faut qu'une brique que l'on destine aux bâtiments soit assez solide pour être taillée nettement, et cuite à une température élevée, pour qu'elle ne soit pas dégradée par les agents atmosphériques. Une bonne brique pour construction ordinaire supporte une pression assez forte sans s'écraser ; elle ne doit pas se désagréger dans l'eau, ni en absorber une trop grande quantité. On apprécie la quantité d'eau que peut absorber une brique en la pesant avant et après son immersion dans l'eau.

La nature présente souvent des terres qui sont immédiatement propres à la fabrication des briques de construction. Ainsi, à l'embouchure des grands fleuves, on trouve presque toujours de la terre qui convient à la fabrication des briques pour construction ; du reste, la *terre franche*, c'est-à-dire la terre végétale jaune la plus commune, convient généralement à la fabrication des briques.

Les briques employées pour la construction des fourneaux doivent être réfractaires, et résister pendant longtemps à l'action des cendres du combustible. Les briques réfractaires sont faites avec de l'argile plastique, ne contenant ni gypse, ni calcaire, ni fer oxydé ; cette argile est soumise à un lavage qui la débarrasse des corps étrangers qu'elle contient. On la dégraisse avec du ciment qu'on obtient en calcinant cette même argile, et qu'on réduit en poussière. Le sable même le plus pur, mélangé à l'argile, ne formerait pas de briques infusibles. Une bonne brique réfractaire doit être à peine colorée, parce que l'oxyde de fer, qui colore les briques en rouge, leur donne de la fusibilité.

Les briques se façonnent à la main ou à la mécanique ; deux ouvriers en travaillant à la main peuvent faire de 6 000 à 7 000 briques par journée de douze heures.

Les briques se cuisent à la tourbe, à la houille ou au bois. Le fourneau dans lequel les briques sont cuites est construit presque en totalité avec les briques qui doivent subir la cuisson ; la base du fourneau est la seule partie qui soit faite avec des briques anciennes. Un fourneau se compose d'environ 400 milliers de briques ; il faut de vingt à vingt-cinq jours pour les cuire.

Le procédé flamand, dans lequel les briques sont cuites avec la houille, est le plus économique.

### TUILES, CARREAUX, etc.

La fabrication des tuiles et des carreaux a beaucoup d'analogie avec celle des briques, mais elle n'exige pas que la terre soit réfractaire.

Les bonnes tuiles sont imperméables à l'eau ; les tuiles poreuses sont constamment humides, les mousses s'y développent facilement et déterminent leur altération.

Pour rendre les tuiles imperméables, on augmente la densité de la pâte, ou bien on les recouvre d'un vernis plombeux que l'on obtient avec le sulfure de plomb (alquifoux) ou la litharge.

### CREUSETS.

La principale qualité des creusets est de résister à des températures fort élevées.

Les creusets les plus réfractaires sont faits avec un mélange d'argile et de graphite.

On emploie quelquefois des creusets de porcelaine, qui ont l'avantage d'être réfractaires et imperméables ; mais ces creusets, d'ailleurs d'un prix élevé, se cassent assez facilement par les variations de température.

On se sert souvent dans les laboratoires de chimie de creusets connus sous le nom de *creusets de Hesse*, qui ont l'inconvénient d'être poreux et de laisser passer le nitre et le sel marin en fusion, mais qui peuvent résister à une très forte chaleur et à des changements brusques de température. Ces creusets sont fabriqués avec un mélange d'argile réfractaire et de sable quartzeux. La grande quantité de silice qu'ils contiennent les rend d'ailleurs facilement attaquables par l'oxyde de plomb.

On fabrique à Paris des creusets que l'on nomme *creusets de Paris* ou *de Beaufay ;* ils sont de bonne qualité, contiennent moins de silice que les creusets de Hesse, sont moins poreux et résistent plus longtemps à l'action de la litharge.

La pâte des creusets est formée d'argile crue, qui en constitue la partie plastique, et d'argile cuite à une température rouge, qui joue le rôle de matière dégraissante. On peut remplacer l'argile cuite par des escarbilles de coke ou des tessons réduits en poussière. L'argile crue que l'on emploie dans cette fabrication est débarrassée des corps étrangers par le tamisage et la décantation.

### ALCARAZAS.

On emploie dans certains pays chauds, et notamment en Espagne, des vases nommés *alcarazas*, qui servent à rafraîchir l'eau ; ces vases laissent suinter à l'extérieur une certaine quantité d'eau qui, en s'évaporant, abaisse la température du liquide.

Les alcarazas sont faits avec une argile qui a été rendue poreuse par l'introduction d'une grande quantité de sable ou d'un corps soluble, tel que le sel marin, qu'on enlève ensuite par l'eau ; on les cuit à une température très peu élevée.

## II. POTERIES COMMUNES.

La pâte des poteries communes est homogène, tendre, à cassure terreuse, à texture poreuse; elle est opaque et souvent recouverte d'un vernis translucide.

La couleur de cette pâte est jaunâtre, rouge, et quelquefois complétement noire ; elle est composée d'argile, de marne argileuse et de sable ; l'enduit vitreux qui la recouvre est principalement plombifère et s'obtient avec du sulfure de plomb naturel (galène, alquifoux), ou bien avec de la litharge ; cet enduit est souvent coloré avec de l'oxyde de manganèse ou de l'oxyde de cuivre.

Ces poteries, d'un usage très répandu, se vendent à des prix fort mo-

diques; la porosité de la pâte leur fait supporter facilement les variations de température. Leur emploi présente du reste plusieurs inconvénients: la couverte en est très tendre et se laisse facilement rayer par les instruments de table; ces poteries s'empuantissent très rapidement, et de plus, tous les acides attaquent leur vernis qui contient du plomb et du cuivre, et peuvent former des sels vénéneux.

## III. FAÏENCE COMMUNE OU ITALIENNE

### A COUVERTE OPAQUE.

La pâte de cette poterie est opaque, légèrement colorée, tendre, à texture lâche, à cassure terreuse; elle est recouverte d'un vernis opaque, ordinairement stannifère.

Cette pâte est composée d'argile figuline, de marne argileuse, de marne calcaire et de sable; les argiles qui entrent dans la pâte sont lavées. Le façonnage est grossier et se pratique sur le tour ou par moulage.

La cuisson de la faïence commune se fait en deux opérations. On la cuit d'abord en biscuit au rouge blanc; on la recouvre ensuite de son vernis pour la cuire de nouveau. Le même four sert à la fois pour le cru et le vernis; le cru est cuit en biscuit dans le haut du four, et le vernis dans le bas. Les pièces sont placées dans des cazettes.

Cette espèce de faïence se fabrique principalement à Paris, à Sceaux, à Rouen, à Nevers, à Lunéville, etc. Elle offre peu de résistance, mais elle supporte assez bien l'action du feu dans les usages domestiques.

La *faïence brune* résiste mieux au feu que la *faïence blanche*.

La porosité et la coloration de la pâte sont corrigées par un vernis stannifère épais et opaque, qui est sujet à tressailler. Souvent même cet émail se fendille et se détache en écailles.

Les faïences pour poêles et panneaux de cheminées, qui supportent une chaleur souvent assez intense, sont ordinairement fabriquées avec un mélange de 2 parties d'argile crue et 1 partie d'argile cuite ou de sable: les grains de sable ou d'argile cuite que l'on introduit dans cette pâte lui donnent de l'élasticité; mais l'émail ne se dilate pas comme le biscuit et se fendille presque toujours. En ajoutant à la pâte une petite quantité d'un fondant, tel qu'une fritte de potasse ou de soude, ou bien du carbonate de chaux, on peut éviter les gerçures: ce procédé est suivi maintenant dans plusieurs fabriques de grands panneaux de cheminées; il suffit même de mettre sur la pâte ancienne, comme intermédiaire entre le biscuit et l'émail, une couche mince de la pâte plus fusible, pour obtenir une faïence qui ne se gerce pas au feu. (M. Barral.)

## IV. FAÏENCE FINE OU ANGLAISE

### A COUVERTE TRANSPARENTE.

La pâte de cette poterie est blanche, opaque, à texture très fine, dense et sonore. Elle est recouverte d'un vernis plombifère transparent ; la pâte est essentiellement formée d'argile plastique lavée et de silex finement broyé ; elle contient quelquefois un peu de craie.

Le vernis est formé de silice, de feldspath, de soude et d'oxyde de plomb. Cet enduit, délayé dans l'eau à l'état de bouillie épaisse, est appliqué par immersion ou par arrosage.

Le façonnage est très soigné, et les pièces sont minces et légères.

La cuisson se fait en deux opérations. La pâte est d'abord cuite en biscuit à 100° du pyromètre de Wedgwood ; le vernis n'est cuit qu'à 20 ou 30° du même instrument. Les fours sont cylindriques ; le nombre des alandiers varie de six à douze. On les chauffe au bois ou à la houille ; l'encastage se fait dans des cazettes fermées.

Les faïences fines sont estimées, mais elles présentent plusieurs inconvénients dans l'usage ; elles ne vont pas au feu ; leur vernis est tendre et se laisse entamer par les instruments de fer et d'acier ; leur pâte est poreuse et s'empuantit facilement.

Les bonnes faïences fines se fabriquent en France, à Choisy, à Creil, à Chantilly, à Montereau.

Les pipes sont faites avec les mêmes terres que les faïences fines ; seulement elles ne sont pas cuites à une température aussi élevée et n'ont pas de couvertes.

## V. GRÈS.

On donne le nom de *grès* à une poterie à pâte dense, très dure, sonore, opaque, à grains plus ou moins fins, de couleur variable. Les grès sont recouverts dans quelques cas d'un vernis vitreux, ou plombifère, ou terreux.

La pâte est essentiellement composée d'argile plastique dégraissée par du sable, du silex, ou du ciment de grès.

Tantôt l'enduit vitreux est salin et produit par la volatilisation du sel marin ; tantôt il est plombifère et contient du quartz, du feldspath, de la baryte ; souvent on le fait avec des scories de forges, de la ponce, des scories volcaniques.

La cuisson du grès se fait presque toujours en une seule opération : elle exige une température très élevée, de 120° du pyromètre de Wedgwood, et dure souvent huit jours.

Les poteries de cette espèce sont solides, dures, imperméables sans le

secours d'aucun vernis; mais elles ont l'inconvénient d'être fragiles par le choc et les changements brusques de température, et d'aller difficilement au feu.

On distingue, dans ce genre de poterie, les *grès communs* et les *grès fins.*

La pâte des grès communs est toujours jaunâtre, formée d'argile plastique, dégraissée quelquefois par du sable quartzeux et recouverte de craie. Les grès fins diffèrent beaucoup des grès communs par leur composition et se rapprochent plutôt de la porcelaine. On les forme avec les corps suivants :

| | |
|---|---|
| Argile plastique blanche . . . . . | 25 |
| Kaolin argileux. . . . . | 25 |
| Feldspath . . . . . | 50 |

On colore ces grès avec des oxydes métalliques. Le cobalt les colore en bleu; les oxydes de manganèse et de fer produisent une coloration noire; l'oxyde d'antimoine donne le jaune, l'oxyde de nickel forme le vert pâle.

## VI. PORCELAINE DURE OU CHINOISE.

La porcelaine dure est une poterie dont la pâte est fine quoique grenue, dure, translucide; sa couverte est dure et n'entre en fusion qu'à une température élevée.

La pâte est formée de deux éléments : l'un argileux, infusible, c'est le kaolin, ou l'argile plastique pure et blanche, ou bien la magnésite; l'autre est fusible, c'est le feldspath seul, ou bien le sable siliceux, la craie et le gypse pris séparément ou réunis ensemble de différentes manières.

La couverte consiste en feldspath quartzeux seul, ou mêlé avec du gypse ou de la pâte cuite et broyée.

La pâte est soumise aux manipulations indiquées pour les autres poteries; mais le travail est exécuté avec plus de soin. Le façonnage de la porcelaine est très délicat; à la cuisson, la porcelaine manifeste plus que toute autre poterie les plus légères différences de compression.

La porcelaine exige deux cuissons. La première donne ce qu'on appelle le *dégourdi;* elle a pour objet de raffermir assez la pâte pour qu'on puisse la recouvrir de la couverte par immersion. Cette première cuisson se fait, en général, dans l'étage supérieur du four, à une température de 60° du pyromètre; elle ne produit pas de changement sensible dans le volume des pièces, mais elle fait perdre à la pâte environ le huitième de son poids.

La seconde cuisson de la porcelaine se fait dans la partie inférieure du four, et exige une température de 140° du pyromètre de Wedgwood. La pâte se ramollit, devient translucide, et subit une retraite considérable.

Les pièces sont placées dans des cazettes faites de terre assez réfractaire pour résister à une haute température. Le four est cylindrique, à quatre ou six alandiers au plus ; on le chauffe avec du bois (pl. XXIV, fig. 1).

On a essayé récemment dans quelques fabriques de porcelaine de remplacer le bois par la houille ; ces essais ont parfaitement réussi.

La porcelaine dure demande environ trente-six heures de cuisson ; le four doit refroidir pendant six à sept jours.

Une porcelaine bien fabriquée résiste, sans se casser, aux changements brusques de température qui s'étendent de 0° à 100°. Elle doit être d'un blanc de lait sans tache ; son vernis est glacé et uni. Une porcelaine trop argileuse est souvent colorée en jaune. La moindre négligence dans l'ébauchage ou le moulage rend les pièces défectueuses. Un feu impur les colore ; un feu trop fort déforme les pièces, fait pénétrer la couverte dans la pâte, les rend rugueuses et les recouvre de petites aspérités. Un défaut de cuisson les rend ondulées.

S'il n'y a pas accord parfait entre la dilatation de la couverte et celle de la pâte, les pièces sont picotées, puis se fendillent ; dans ce cas, on dit qu'elles sont *tressaillées*.

Voici la composition de quelques pâtes de porcelaine dure :

| | Pâte de service à Sèvres. | Pâte de sculpture à Sèvres. | Pâte de service à Paris. |
|---|---|---|---|
| Kaolin lavé. . . . . | 64 | » | » |
| Kaolin caillouteux. . . | » | 62 | 80 |
| Craie de Bougival. . . | 6 | 4 | » |
| Sable d'Aumont. . . . | 27 | 17 | » |
| Petit sable. . . . . | 10 | » | » |
| Feldspath quartzeux . | » | 17 | 20 |

La pâte de service que l'on emploie à Sèvres présente ordinairement la composition suivante, quand on l'a calcinée au rouge :

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . | 58,5 |
| Alumine. . . . . | 34,5 |
| Chaux. . . . . | 4,0 |
| Potasse . . . . . | 3,0 |
| | 100,0 |

La porcelaine de Chine est fabriquée avec des matières premières dont la composition chimique est à peu près la même que celle des matières employées en Europe. La pâte chinoise est un mélange de kaolin et d'un feldspath compacte (pétuntsé) dont la composition se rapproche beaucoup de celle de la pegmatite de Saint-Yrieix. Les pâtes employées en

Chine contiennent toujours plus de silice et d'alcali que les pâtes françaises, comme le prouvent les analyses suivantes :

| | Pâte de service à Sèvres. | Pâte chinoise 1re qualité. |
|---|---|---|
| Silice | 58,0 | 69,0 |
| Alumine | 34,5 | 24,6 |
| Oxyde de fer | » | 1,2 |
| Chaux | 4,5 | 0,3 |
| Magnésie | | 0,2 |
| Potasse | 3,0 | 3,3 |
| Soude | | 2,9 |
| | 100,0 | 100,6 |

Cette composition rend les porcelaines de Chine plus fusibles que les porcelaines européennes ; un vase de Chine se ramollit et s'affaisse complétement au feu des fours de Sèvres.

La couverte de la porcelaine chinoise est un mélange de feldspath compacte et d'une forte proportion de chaux, ce qui lui donne une teinte bleu verdâtre et la rend plus fusible que la couverte des porcelaines européennes (Ebelmen et M. Salvétat.)

## VII. PORCELAINE TENDRE.

La pâte de cette porcelaine est fine, dense, d'une texture presque vitreuse, dure, translucide, fusible à une haute température. Le vernis en est vitreux, transparent, plombifère et tendre.

Le caractère principal de la pâte de la porcelaine tendre est de contenir une assez grande quantité d'une substance qui lui donne une fusibilité qui la rapproche des substances vitreuses. Cette substance peut être de la soude, de la potasse, des sels alcalins, des sels à base terreuse, du feldspath, etc.

On peut distinguer deux espèces de porcelaine tendre : la *porcelaine naturelle* et la *porcelaine artificielle ;* ces deux poteries diffèrent par la nature des matières premières qu'on emploie pour leur préparation. L'ancienne porcelaine tendre de Sèvres et les porcelaines beaucoup moins fines de Tournay, Saint-Amand, etc., appartiennent à la première espèce, et les porcelaines tendres anglaises à la seconde.

### PORCELAINE TENDRE FRANÇAISE (vieux Sèvres).

La cuisson de la porcelaine tendre se fait en deux opérations. Les pièces sont d'abord cuites en biscuit ; le vernis est appliqué par arrosage, et les pièces sont soumises à une nouvelle cuisson. On se sert souvent d'un four à deux étages ; on cuit le biscuit dans la partie inférieure, et le vernis dans la partie supérieure.

La porcelaine tendre peut, comme le grès fin, recevoir dans sa pâte des colorations variées. Le vernis s'incorpore facilement, et forme un glacé brillant et gras, très recherché.

Pour composer la pâte de la porcelaine tendre de Sèvres, on faisait d'abord dans un four une fritte formée de :

| | |
|---|---|
| Azotate de potasse fondu | 22,0 |
| Sel marin gris | 7,2 |
| Alun | 3,6 |
| Soude d'Alicante | 3,6 |
| Gypse de Montmartre | 3,6 |
| Sable de Fontainebleau | 60,0 |
| | 100,0 |

On prenait 75 parties de la fritte précédente, que l'on mélangeait avec 17 parties de craie blanche et 8 parties de marne calcaire d'Argenteuil ; pour lui donner une certaine consistance, on la mélangeait avec du savon noir et de la gomme.

Les pièces étaient façonnées par moulage, car la pâte n'était pas assez plastique pour être ébauchée sur le tour ; les pièces rondes étaient ensuite terminées par le tournassage.

Le vernis était formé de :

| | |
|---|---|
| Litharge | 38 |
| Sable de Fontainebleau calciné | 27 |
| Silex calciné | 11 |
| Carbonate de potasse | 15 |
| Carbonate de soude | 9 |
| | 100 |

### PORCELAINE DE TOURNAY, SAINT-AMAND, etc.

On fabrique à Tournay, à Saint-Amand et à Arras, une porcelaine tendre, très estimée, qui est généralement employée dans les restaurants de Paris.

La porcelaine de Tournay est plus tenace, et résiste mieux aux chocs que la porcelaine dure ; mais elle supporte moins bien les changements de température.

Voici la composition de la pâte de la porcelaine de Saint-Amand :

| | |
|---|---|
| Silice | 75,3 |
| Alumine | 8,2 |
| Soude | 5,0 |
| Chaux | 10,0 |
| Perte | 1,5 |
| | 100,0 |

(M. Berthier.)

Les matières premières qui entrent dans la composition de cette pâte sont une marne argileuse, une argile figuline, de la craie et une *fritte* préparée avec du sable et de la soude.

## PORCELAINE TENDRE ANGLAISE.

Cette poterie tient le milieu entre la porcelaine dure et la faïence fine ; elle se distingue de la première par la fusibilité de sa pâte et la nature de son vernis, qui est plombifère, et de la seconde par la température de sa cuisson et la dureté de son vernis. La pâte des porcelaines tendres anglaises contient du kaolin et des os calcinés ; elle est assez plastique pour qu'on puisse l'ébaucher sur le tour.

---

# PIERRES A BATIR.

On emploie dans les constructions les pierres qui coûtent le moins cher et qui résistent le mieux aux chocs ainsi qu'à l'action des agents atmosphériques. On donne la préférence à celles qui sont légères, peu poreuses, et se lient le mieux avec les mortiers.

Les pierres calcaires se trouvent en abondance dans les terrains secondaires et tertiaires.

On distingue les pierres calcaires en deux variétés principales : les *calcaires siliceux* et les *calcaires coquilliers*.

Les calcaires siliceux sont les plus estimés ; ils sont durs, se laissent polir facilement et sont employés pour les sculptures. Ces calcaires ne sont pas poreux ; on peut en faire usage au moment même où ils sont extraits de la carrière. Les pierres que l'on tire de Château-Landon sont des calcaires siliceux très renommés.

Les calcaires coquilliers sont recherchés pour les constructions ; ils sont poreux, plus tendres que les calcaires siliceux, et contiennent beaucoup d'eau ; on doit les laisser sécher sur le chantier avant de les employer, afin d'éviter les lézardes.

Certains calcaires sont assez poreux pour se laisser pénétrer par les pluies ou l'humidité atmosphérique ; lorsqu'ils sont exposés en hiver à une température de quelques degrés au-dessous de zéro, l'eau qu'ils contiennent se congèle, augmente de volume et fait éclater la pierre. Ces sortes de calcaires portent le nom de *pierres gélives*. Pour reconnaître si une pierre est gélive, il suffit de la plonger dans une dissolution de sulfate de soude saturée à chaud et d'examiner si elle se fend au moment de la cristallisation du sel.

Certaines variétés de silice, telles que le *grès*, la *pierre meulière*, etc., sont employées dans les constructions. (Voy. *Acide silicique*.)

Le *granite* est une des pierres les plus dures que l'on connaisse ; il constitue les roches les plus anciennes, et il est formé de feldspath, de quartz et de mica. Le granite est assez dur pour faire feu au briquet ; il peut prendre un beau poli, mais son extrême dureté le rend difficile à travailler. On a soin de le maintenir longtemps sous l'eau avant de le tailler. On l'emploie principalement à la confection des colonnes, des obélisques, des chambranles, des vases, des tables à broyer, des dalles de trottoirs, etc.

Il faut aussi ranger parmi les pierres à bâtir quelques pierres volcaniques, telles que le *basalte*, certaines *laves* qui forment des pierres de construction très légères et d'une grande durée, etc.

Le tableau suivant, extrait du *Dictionnaire des arts et manufactures*, fait connaître le nom des principales pierres, leurs caractères, leurs usages, leurs gisements et le poids du mètre cube de chacune d'elles.

| NATURE DE LA PIERRE. | CARACTÈRES. | USAGES. | PRINCIPAUX GISEMENTS. | POIDS du mètre cube. |
|---|---|---|---|---|
| 1° *Gypse (pierre à plâtre)* . . | Se laisse rayer par l'ongle, donne du plâtre par la calcination. | Fabrication du plâtre . . . . . | Environs de Paris . . . . . | 2100 |
| 2° *Pierres calcaires*.. . . . . | Font effervescence avec les acides. | | | |
| Craie. . . . . | Friable, blanche. . . . . | Fabrication de la chaux grasse et peinture en détrempe. . . | Champagne . . . . . | 1468 |
| | | | Meudon . . . . . | 2000 |
| Tufs calcaires . . . . . | Caverneux. . . . . | Constructions . . . . . | Touraine. . . . . | 1300 |
| | | | Travertin de Rome. . . . . | 2358 |
| Calcaire grossier. . . . . | Texture grossière avec coquilles. | Fabrication de la chaux et constructions . . . . . | Bassin de Paris . . . . . | 2300 |
| Calcaire compacte . . . . | Texture compacte . . . . . | Constructions, marbres communs, pierres lithographiques | Château-Landon, Belgique. . . | 2400 |
| Marbre . . . . . | Texture saccharoïde . . . . . | Décoration. . . . . | Pyrénées, Italie . . . . . | 2700 |
| 3° *Pierres siliceuses.* | | | | |
| Silex pyromaque. . . . . | Cassure conchoïde. . . . . | Constructions, pierre à fusil. . | Seine-et-Oise . . . . . | 2400 |
| Pierre meulière . . . . . | Texture caverneuse . . . . . | Constructions, meules de moulins. . . . . | Seine-et-Oise, Seine-et-Marne. | 2400 |
| Granite . . . . . | Très dur, cristallin. . . . . | Construct., dallage, décorations. | Normandie, Bretagne . . . . . | 2800 |
| Porphyre . . . . . | Idem. . . . . | Décoration. . . . . | Vosges, Pyrénées . . . . . | 2850 |
| Grès. . . . . | Grains agglomérés par un ciment argileux ou calcaire. . | Constructions, pavage, dallage. | Fontainebleau . . . . . | 2800 |
| 4° *Pierres volcaniques.* | | | | |
| Lave. . . . . | Texture demi-poreuse. . . . . | Constructions . . . . . | Volvic. . . . . | 2250 |
| Trachyte. . . . . | Très dur, compacte . . . . . | Constructions, dallage. . . . . | Bords du Rhin. . . . . | 2800 |
| Trapps, basaltes. . . . . | Très durs, couleur foncée. . . | Pavages, bornes. . . . . | Cantal, Puy-de-Dôme, Écosse. | 300 |
| Tufs volcaniques. . . . . | Très poreux. . . . . | Constructions . . . . . | Environs de Naples . . . . . | 1260 |
| 5° *Ardoises* . . . . . | Peu dures, schisteuses. . . . . | Couvertures. . . . . | Angers, Ardennes. . . . . | 2800 |

# MORTIERS.

On donne le nom de *mortier* à une matière destinée à lier entre eux les matériaux employés dans les constructions.

Les matériaux se partagent en deux classes : *matériaux réguliers*, *matériaux irréguliers*.

On appelle *matériaux réguliers* les pierres de taille, qui sont dressées sur toutes leurs faces et peuvent en quelque sorte entrer dans les constructions sans qu'il soit nécessaire de faire usage de mortiers ; leurs faces taillées s'appliquent les unes contre les autres, et il suffit, pour qu'elles se tiennent en équilibre, que toutes les poussées se contre-balancent. Toutefois, pour régulariser les points de contact, on interpose entre les faces des pierres de taille une couche mince de mortier, qui peut n'être pas très dur : en effet, on sait que des couches liquides ou gélatineuses, interposées entre des surfaces bien dressées, déterminent souvent une adhérence qu'il est très difficile de vaincre.

On appelle *matériaux irréguliers*, les moellons, les briques, les cailloux, qui demandent au contraire à être liés entre eux par des matières très consistantes.

## MORTIERS A CHAUX NON HYDRAULIQUE, OU MORTIERS ORDINAIRES.

Les mortiers ordinaires sont des mélanges de chaux et de sable quartzeux grossier : exposés pendant un certain temps à l'air, ils acquièrent une grande dureté, et servent à lier les matériaux irréguliers employés dans les constructions.

La dureté que prennent ces mortiers ne peut être attribuée à la combinaison de la silice avec la chaux, comme on l'a cru à une certaine époque. En effet, lorsqu'on traite par un acide un mortier qui s'est solidifié, on n'obtient jamais de silice gélatineuse, ce qui devrait avoir lieu si la silice était entrée en combinaison avec la chaux. Ces mortiers se solidifient parce que l'eau en excès s'évapore ou est absorbée par la pierre, et parce que l'acide carbonique de l'air forme du carbonate de chaux et une combinaison d'hydrate et de carbonate de chaux.

L'hydrate de chaux seul, en se desséchant, devient dur, et fait adhérer entre eux les matériaux.

Pour qu'un mortier agrége suffisamment les matériaux, il faut que la combinaison de la chaux et de l'acide carbonique se fasse lentement. Un mortier ne doit donc pas se dessécher trop vite ; aussi a-t-on remarqué que les mortiers employés dans l'arrière-saison donnent de meilleurs résultats que ceux qui sont appliqués en été.

La nature du sable que l'on emploie et surtout la grosseur et la rugosité du grain, la quantité d'eau qu'on incorpore, exercent une grande influence sur la solidification des mortiers ordinaires.

La masse entière du mortier que l'on emploie dans les constructions n'éprouve jamais une solidification complète. On s'est assuré que les parties du mortier qui sont placées dans l'intérieur des murs sont souvent dans l'état d'humidité où elles se trouvaient lors de leur application ; les couches extérieures solides préservant les couches intérieures de la dessiccation.

## CHAUX HYDRAULIQUES.

On sait qu'en soumettant à la calcination un calcaire pur, on obtient de la chaux qui, dans son contact avec l'eau, s'hydrate et foisonne beaucoup. Cette chaux est appelée *chaux grasse*.

Les mortiers ordinaires, qui sont faits avec cette chaux, se solidifient quand ils sont exposés à l'air, mais ils se désagrégent complétement lorsqu'on les met en contact avec l'eau.

Lorsque les calcaires sont mélangés à une forte proportion de magnésie, d'oxyde de fer ou de sable quartzeux, et qu'ils ne renferment que peu d'argile, ils donnent une chaux qui produit peu de chaleur quand on la met dans l'eau, et dont le foisonnement est presque nul ; on donne à cette chaux le nom de *chaux maigre non hydraulique :* elle durcit à l'air au bout d'un certain temps.

Mais si les calcaires contiennent une certaine quantité d'argile, ils produisent, par la calcination, une chaux d'une tout autre nature, qui ne se délite que lentement dans l'eau et que l'on nomme *chaux hydraulique.* Dans cette calcination avec l'argile, la chaux acquiert une propriété remarquable dont l'art des constructions tire un grand parti ; mise en contact avec l'eau, elle forme d'abord une pâte courte, et prend bientôt une dureté qui la rend comparable aux calcaires les plus résistants.

Les propriétés d'une chaux hydraulique sont déterminées par la proportion d'argile que contient le calcaire qui l'a produite.

On dit qu'une chaux a *fait prise* lorsqu'elle résiste au doigt poussé avec la force moyenne du bras et qu'elle ne peut plus changer de forme sans se briser. Une chaux ayant fait prise doit supporter sans dépression une aiguille à tricoter de $0^{m},0012$ de diamètre, limée carrément à son extrémité et chargée d'un poids de $0^{kil},3$.

Les chaux hydrauliques peuvent être réparties en trois classes :

1° Les *chaux moyennement hydrauliques*, contenant 18 pour 100 d'argile ; elles font prise après quinze ou vingt jours d'immersion et continuent à durcir après ce terme, mais de plus en plus lentement, surtout après le sixième ou le huitième mois. Au bout d'un an, leur dureté est comparable à celle du savon sec : elles se dissolvent encore dans l'eau

pure, mais avec beaucoup de difficulté. Leur foisonnement est variable ; il atteint souvent le terme de celui des chaux maigres sans s'élever jusqu'à celui des chaux grasses.

2° Les *chaux hydrauliques ordinaires* (26 pour 100 d'argile) ; elles font prise après six ou huit jours d'immersion et continuent à durcir. Les progrès de cette solidification peuvent s'étendre jusqu'au douzième mois, quoique la plus grande partie de la dureté soit acquise au bout de six mois. A cette époque, la dureté de la chaux est déjà comparable à celle de la pierre très tendre et l'eau ne l'attaque plus. Le foisonnement des chaux de cette espèce est constamment faible, comme celui des chaux maigres.

3° Les *chaux éminemment hydrauliques* (30 pour 100 d'argile) ; elles font prise du deuxième au quatrième jour d'immersion ; au bout d'un mois elles sont déjà dures et tout à fait insolubles dans l'eau. Au sixième mois elles se comportent comme les pierres calcaires absorbantes ; elles donnent des éclats par le choc et présentent une cassure écailleuse. Leur foisonnement est constamment faible, comme celui des chaux maigres.

On donne le nom de *chaux limites* à des chaux qui contiennent 34 pour 100 d'argile. Lorsque les calcaires dont la composition correspond à cette proportion d'argile ont subi une cuisson complète, ils donnent un produit qui ne s'éteint plus comme les chaux hydrauliques contenant moins d'argile, ou du moins qui ne s'éteint qu'à la longue ou par l'emploi de l'eau bouillante. Si l'on réduit en poudre ces chaux limites et qu'on les gâche à la manière du plâtre, elles font prise instantanément en dégageant de la chaleur ; mais la solidification ne persiste pas, à l'air ou sous l'eau, pendant plus d'une journée ; au bout de ce temps les chaux limites commencent à se fissurer et finissent par se réduire d'elles-mêmes en bouillie.

Le nom de *chaux limites* a donc été donné à cette classe de produits pour indiquer qu'ils ne présentent plus les propriétés des chaux hydrauliques, et qu'ils ne possèdent pas encore les caractères des ciments.

Les calcaires qui donnent des chaux limites peuvent produire des ciments quand on les soumet à une calcination incomplète ; il se forme ainsi des *incuits* (mélanges de chaux caustique et de carbonate de chaux non altéré) qui communiquent au produit de la calcination des propriétés hydrauliques. Mais les ciments obtenus de cette manière sont généralement de mauvaise qualité, et lâchent prise au bout d'un certain temps par suite d'un foisonnement lent. (M. Vicat.)

**Théorie du durcissement de la chaux hydraulique.**

La théorie du durcissement des chaux hydrauliques repose sur les considérations suivantes :

L'état de la silice que contient un calcaire exerce une grande influence sur les propriétés de la chaux que ce calcaire peut produire. En effet, la silice en gelée, calcinée avec du carbonate de chaux, donne une chaux hydraulique de bonne qualité. Le quartz, au contraire, réduit en poudre et calciné avec du carbonate de chaux, produit une chaux maigre qui n'est nullement hydraulique. La silice, telle qu'elle se trouve dans l'argile, est dans un état favorable à la production des chaux hydrauliques.

La silice ou l'alumine hydratée, et surtout l'argile desséchée à 300 ou 400°, enlèvent complétement la chaux tenue en dissolution dans l'eau: ainsi l'eau de chaux abandonnée pendant quelque temps dans un flacon bouché contenant de l'argile desséchée perd la propriété de bleuir le tournesol rougi par les acides : ces observations démontrent l'affinité de la chaux pour la silice et l'alumine hydratées.

Les meilleures chaux hydrauliques contiennent de la silice, de la chaux, de la magnésie ou de l'alumine. La présence d'une certaine quantité d'oxyde de fer ou d'oxyde de manganèse paraît nuire aux propriétés hydrauliques de la chaux.

La solidification d'une chaux hydraulique doit être attribuée à la formation d'un silicate d'alumine et de chaux ou de magnésie et de chaux, qui se combine avec l'eau et produit un hydrate excessivement dur et insoluble dans l'eau. Le durcissement de la chaux hydraulique peut donc être comparé à celui du plâtre cuit, qui se combine aussi avec l'eau pour former un hydrate solide.

On doit avoir soin, en préparant une chaux hydraulique, de ne pas calciner le calcaire argileux à une température trop élevée; le silicate double éprouverait dans ce cas une sorte de *fritte*, ne s'hydraterait plus dans son contact avec l'eau et donnerait une chaux maigre non hydraulique.

Il est à supposer que certaines matières, bien différentes des chaux hydrauliques par leur composition, se combinent lentement avec l'eau et durcissent dans les mêmes circonstances que les chaux hydrauliques.

Ainsi la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie), calcinée modérément, peut donner une chaux hydraulique, et le carbonate de chaux calciné incomplétement, que l'on appelle, dans la fabrication de la chaux, *incuit*, possède aussi les propriétés hydrauliques.

(M. Vicat; M. Berthier.)

**Analyse des calcaires.**

L'hydraulicité des chaux dépendant de la composition des calcaires que l'on emploie pour les fabriquer, il est important de déterminer par l'analyse la composition des calcaires que l'on se propose d'employer pour préparer une chaux hydraulique.

Pour analyser un calcaire, on en pèse environ 2 ou 3 grammes que l'on dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; la

chaux, la magnésie, l'oxyde de fer entrent en dissolution, tandis que l'argile et les substances siliceuses restent à l'état insoluble; on jette ce résidu sur un filtre, on le lave et on le pèse après l'avoir desséché. Cet essai, bien simple, suffit dans la plupart des cas, et indique la quantité d'argile que contient un calcaire, et jusqu'à un certain point la qualité de la chaux hydraulique qu'il donnera par la calcination.

Si l'on veut déterminer la proportion des autres corps contenus dans le calcaire, on ajoute dans la dissolution acide un excès d'ammoniaque qui précipite le peroxyde de fer dont on peut facilement déterminer le poids. La liqueur est mêlée à un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et traitée ensuite par l'oxalate d'ammoniaque, qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux ; ce sel est lavé et calciné avec un excès d'acide sulfurique; le poids du sulfate de chaux ainsi formé donne la quantité de chaux contenue dans le calcaire. Enfin, pour doser la magnésie, on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; la magnésie se précipite à l'état de carbonate; ce sel est lavé et pesé : le résidu de la calcination est de la magnésie pure.

## CIMENT ROMAIN.

Le ciment romain se prépare en calcinant certains calcaires très argileux. Il acquiert une excessive dureté au bout de quelques minutes quand on le gâche avec de l'eau après l'avoir pulvérisé, et cette dureté persiste à l'air ou sous l'eau. Cette propriété si remarquable suffit pour faire distinguer ce ciment des autres variétés de chaux hydrauliques.

Le ciment romain a été fabriqué pour la première fois à Londres en 1796, en calcinant un calcaire qui contenait 30 pour 100 d'argile.

Plus tard, on démontra que des galets venant de Boulogne présentaient beaucoup d'analogie avec le calcaire à ciment romain, et M. Lacordaire, ingénieur des mines, trouva en Bourgogne un ciment qui ne le cède en rien au ciment romain pour la dureté et la résistance.

Les différentes variétés de ciment romain peuvent être rattachées aux trois classes suivantes :

1° Les *ciments limites inférieurs* (39 pour 100 d'argile). On peut les regarder comme les plus parfaits de tous les ciments. Ils font prise instantanément avec l'eau en s'échauffant d'une manière sensible ; ils se comportent donc, au début de la solidification, comme les chaux limites; mais ils en diffèrent essentiellement en ce qu'ils ne *lâchent jamais prise* sous l'eau, même quand on leur a fait prendre des formes très déliées. Comme les ciments de cette espèce contiennent un excès de chaux, on peut les mélanger avec une certaine quantité de sable et former ainsi d'excellents mortiers hydrauliques.

2° Les *ciments ordinaires* (50 pour 100 d'argile). Ces ciments, ainsi que les suivants, font prise encore plus rapidement que ceux de la classe précédente ; il serait même impossible de les employer, car ils feraient prise sous la truelle, si la pulvérisation en grand n'avait pour effet de modérer cette énergie par une extinction partielle due à l'action de l'air.

3° Les *ciments limites supérieurs* (73 pour 100 d'argile). Les ciments de cette espèce présentent beaucoup d'analogie avec les précédents ; toutefois ils sont de moins bonne qualité et acquièrent moins de dureté après la solidification.

Lorsque la proportion d'argile atteint 90 pour 100, on obtient des *pouzzolanes*, matières qui jouissent de propriétés spéciales, dont nous parlerons plus loin.

Le tableau suivant résume ce que nous avons dit sur les chaux hydrauliques et les ciments :

| DÉSIGNATION des principes constituants. | TYPE des chaux moyennement hydrauliques. | TYPE des chaux hydrauliques ordinaires. | TYPE des chaux éminemment hydrauliques. | TYPE des chaux limites. | TYPE des ciments limites inférieurs. | TYPE des ciments ordinaires. | TYPE des ciments limites supérieurs. | TYPE du commencement des pouzzolanes. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *A l'état naturel.* | | | | | | | | |
| Carbonate de chaux. | 89 | 83 | 80 | 77 | 73 | 64 | 39 | 16,4 |
| Argile. . . . . | 11 | 17 | 20 | 23 | 27 | 36 | 61 | 83,6 |
| | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100,0 |
| *Après cuisson.* | | | | | | | | |
| Chaux caustique . . | 82 | 74 | 70 | 66 | 61 | 50 | 27 | 10 |
| Argile combinée . . | 18 | 26 | 30 | 34 | 39 | 50 | 73 | 90 non comb. |

(M. VICAT.)

## CHAUX HYDRAULIQUE ARTIFICIELLE.

M. Vicat a été amené par ses travaux sur la chaux hydraulique à créer la fabrication de la chaux hydraulique artificielle. D'après cet habile ingénieur, on peut obtenir des chaux hydrauliques artificielles en calcinant des mélanges d'argile et de carbonate de chaux.

On prépare la chaux hydraulique artificielle, dans les environs de Paris, en délayant avec de l'eau un mélange d'une partie d'argile de Passy et de 4 parties de craie; ces matières sont mêlées par une meule verticale qui tourne dans une auge circulaire; on en forme une bouillie qu'on laisse ensuite écouler dans des bassins construits en maçonnerie. Il se produit bientôt un dépôt avec lequel on forme de petites briques qui

sont d'abord séchées à l'air, puis soumises à une calcination modérée. La chaux hydraulique ainsi préparée se dissout complétement dans les acides comme les chaux hydrauliques naturelles de bonne qualité. Quand on la traite par l'eau, elle ne foisonne que des deux tiers de son volume, tandis que la chaux grasse triple de volume en s'hydratant.

Les bonnes qualités des chaux hydrauliques artificielles de M. Vicat sont constatées maintenant par des expériences faites en grand ; car ces chaux ont été employées dans toutes les constructions hydrauliques du canal Saint-Martin.

M. Vicat, en enrichissant l'industrie d'un excellent procédé pour la préparation des chaux hydrauliques artificielles, a prouvé en même temps que la France possède dans un grand nombre de localités des calcaires argileux qui peuvent fournir par leur calcination des chaux hydrauliques de bonne qualité.

Les travaux de M. Vicat ont valu à l'État des économies considérables. Des écluses qui ne pouvaient être solidement fondées que sur des grillages de charpente avec épuisements, et dont les constructions exigeaient l'emploi de pierres de taille, sont faites maintenant avec de petits matériaux ; les épuisements, les batardeaux ont été supprimés.

## MORTIERS HYDRAULIQUES.

Les mortiers hydrauliques sont des mélanges de chaux et de différentes matières, qui jouissent de la propriété de se solidifier dans leur contact avec l'eau comme les chaux hydrauliques.

Certains corps solides, mélangés aux chaux hydrauliques, n'exercent que peu d'influence sur leur solidification ; d'autres, au contraire, ont la propriété d'améliorer les chaux moyennement hydrauliques et peuvent même, dans certains cas, rendre hydrauliques des chaux grasses.

Les substances que l'on mélange aux différentes chaux dans la confection des mortiers peuvent donc être divisées en *matières inertes* et *matières énergiques*.

Les matières inertes sont les cailloux, les sables, etc. ; mélangés à la chaux grasse, elles ne modifient en rien son action sur l'eau : toutefois le sable ajouté aux chaux hydrauliques peut augmenter leur cohésion. (M. Vicat.)

Certaines matières énergiques peuvent produire des mortiers hydrauliques par leur mélange avec la chaux grasse ; parmi ces matières il faut placer en première ligne les produits volcaniques qui portent le nom de *pouzzolanes*.

Les pouzzolanes, qui furent découvertes par les Romains près du Vésuve, aux environs de Pouzzoles, ont la propriété de se combiner lentement sous l'influence de l'eau avec la chaux grasse et de former ainsi

d'excellents mortiers hydrauliques. Les constructions romaines doivent leur solidité à l'emploi des mortiers formés de chaux et de pouzzolanes.

Les substances pseudo-volcaniques, telles que les matières provenant des houillères embrasées, les argiles cuites, les tripolis, les laves, se comportent avec la chaux grasse comme les pouzzolanes. Certains produits artificiels peuvent aussi rendre hydraulique la chaux grasse : tels sont les débris de tuiles, de briques, de poteries de grès, etc.

Les pouzzolanes jouissent de la propriété curieuse d'absorber la chaux tenue en dissolution dans l'eau, et l'on peut dire d'une manière générale qu'une pouzzolane est d'autant plus énergique qu'elle absorbe plus de chaux. Les pouzzolanes qui conviennent le mieux à la confection des mortiers hydrauliques se laissent facilement attaquer par l'acide sulfurique.

Les mortiers préparés avec les pouzzolanes naturelles d'Italie paraissent résister indéfiniment à l'action de l'eau de mer ; mais il n'en est pas de même des mortiers dans lesquels on fait entrer des pouzzolanes artificielles. Ces mortiers sont assez promptement désagrégés au bout d'un certain temps ; la chaux que contiennent ces mortiers est en grande partie remplacée par de la magnésie empruntée à l'eau de mer. Des expériences directes ont prouvé que les mortiers hydrauliques sont rapidement altérés quand on les laisse en contact avec des dissolutions de sels de magnésie et surtout de sulfate de magnésie (M. Vicat). Les mortiers qui résistent le mieux à l'eau de mer sont ceux qui ne contiennent pas plus de 20 pour 100 de chaux et 80 pour 100 d'une pouzzolane artificielle résultant de la calcination à une chaleur modérée d'une argile formée de 20 parties au plus d'alumine et de 80 parties de silice.

Les eaux de la Méditerranée agissent beaucoup moins rapidement sur les mortiers hydrauliques que les eaux de l'Océan.

---

Pour compléter ces généralités sur les propriétés des chaux et des mortiers hydrauliques, nous donnons ici les résultats d'analyses faites sur un certain nombre de calcaires.

*Pierres calcaires à chaux grasse.*

| | Spath d'Islande. | Marbre statuaire. | Calcaire du Jura. | Calcaire grossier de Paris. | Calcaire compacte de Nemours. | Calcaire compacte de l'Ardèche. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Chaux. . . . . | 56,4 | 55,4 | 54,6 | 54,6 | 54,8 | 54,1 |
| Magnésie . . . . . | » | 0,4 | 0,9 | » | 0,9 | 0,6 |
| Oxyde de fer . . . | » | » | » | » | » | 0,5 |
| Argile et quartz. . | » | 1,0 | 1,5 | 1,5 | 1,0 | 2,2 |
| Acide carbonique. | 43,6 | 43,2 | 43,0 | 42,9 | 43,3 | 42,6 |

Ces compositions peuvent être représentées de la manière suivante

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbonate de chaux . . | 100,0 | 98,1 | 96,5 | 98,5 | 97,0 | 95,0 |
| Carbonate de magnésie. | » | 0,9 | 2,0 | » | 2,0 | 1,3 |
| Carbonate de fer. . . . | » | » | » | » | » | 1,5 |
| Argile et quartz . . . . | » | 1,0 | 1,5 | 1,5 | 1,0 | 2,2 |

*Pierres calcaires à chaux hydraulique.*

| | Moyennement hydrauliques. | | | Très hydrauliques. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbonate de chaux. . | 89,2 | 85,8 | 83,0 | 82,5 | 76,5 | 80,0 | 72,5 |
| Carbonate de magnésie | 3,0 | 0,4 | 2,0 | 4,1 | 3,0 | 1,5 | 4,5 |
| Carbonate de fer . . . | » | 6,2 | » | » | 3,0 | » | » |
| Carbonate de mangan. | » | » | » | » | 1,5 | » | » |
| Argile ou silice. . . . | 7,8 | 7,6 | 15,0 | 13,4 | 15,2 | 18,5 | 23,0 |

*Pierres calcaires à ciment naturel.*

| | Boulogne-sur-Mer. | Angleterre. | Pouilly. | Argenteuil. |
|---|---|---|---|---|
| Carbonate de chaux. . . . . | 61,6 | 65,7 | 57,2 | 63,0 |
| Carbonate de magnésie . . . . . | » | 0,5 | 3,6 | 4,0 |
| Carbonate de fer . . . . . | 6,0 | 6,0 | 6,6 | » |
| Carbonate de manganèse . . . . . | » | 1,9 | » | » |
| Argile. . . . . | 22,8 | 24,6 | 25,2 | 27,0 |
| Eau. . . . . | 6,6 | 1,3 | 7,4 | 6,0 |

*Calcaires magnésiens à chaux maigre. — Impropres aux constructions quand la magnésie est en proportion un peu forte.*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbonate de chaux . . . . . | 88,0 | 86,0 | 83,5 | 77,2 | 76,2 | 60,5 |
| Carbonate de magnésie. . . . | 8,0 | 10,0 | 13,7 | 16,1 | 17,7 | 34,7 |
| Carbonate de fer. . . . . | » | 0,6 | » | 2,2 | » | » |
| Matières pierreuses. . . . . | 5,0 | 3,2 | 2,8 | 5,4 | 7,0 | 5,2 |

(M. Berthier.)

## BÉTON.

On donne le nom de *béton* à des mélanges de mortier hydraulique et de petites pierres. Le béton, si utilement employé dans les constructions hydrauliques, permet d'entreprendre des travaux que l'on considérait autrefois comme inexécutables, et de produire, dans certains cas, un sol artificiel propre aux constructions. Le béton se solidifie au bout d'un certain temps et prend exactement la forme de l'enceinte où on l'a renfermé. On fait varier la composition du béton suivant les usages auxquels on le destine; il est ordinairement formé d'un volume de mortier et de 2 volumes de pierrailles. Le mélange des matières se fait à bras ou au moyen des machines ordinaires de trituration.

# MASTICS.

Les mastics sont employés pour couvrir les terrasses, revêtir les bassins, remplir les joints des matériaux, luter les appareils de physique ou de chimie, etc.

On distingue deux espèces de mastics :

1° Ceux qui s'appliquent à froid à l'état pâteux ou en dissolution dans l'eau, l'alcool, l'éther ou les huiles ;

2° Ceux qui s'appliquent par fusion.

## MASTICS S'APPLIQUANT A FROID.

*Mastic de Dhil.* — Ce mastic est formé de 9 parties de brique pilée ou d'argile bien cuite et de 1 partie de litharge ; ces deux corps sont mélangés ensuite avec de l'huile de lin. Le mastic de Dhil demande sept ou huit jours pour se solidifier. Il convient surtout pour les rejointoiements des dalles et des pierres de taille. Avant de l'appliquer sur une pierre, on la mouille pour l'empêcher d'absorber l'huile.

*Ciment diamant.* — Ce mastic sert à recoller la porcelaine et le verre. On l'obtient en faisant une dissolution aqueuse de colle de poisson, à laquelle on ajoute un peu d'alcool, et de la gomme ammoniaque, ou de la résine mastic en dissolution dans l'alcool.

Le *mastic au blanc d'œuf* est formé d'albumine de l'œuf et de chaux vive réduite en poudre ; il résiste à l'humidité et sert à recoller le marbre.

Le *mastic au fromage* est un mélange de fromage blanc avec de la chaux en poudre ; ce mastic devient très dur ; il est hydraulique.

On prépare un ciment qui devient aussi dur que le grès, en mélangeant 20 parties de sable, et 1 partie de chaux vive, avec de l'huile de lin lithargyrée. En remplaçant la chaux vive par 10 parties de carbonate de chaux, on obtient le *ciment mastic*, qui peut être employé comme le ciment romain pour certaines constructions hydrauliques.

Le *mastic de fer*, qui sert principalement à relier le fer et la fonte, est formé de 50 parties de limaille de fer et de 1 partie de sel ammoniac. On ajoutait autrefois à ce mastic une certaine quantité de soufre.

Le *mastic des vitriers* est un mélange d'huile siccative et de céruse ou même de craie.

Le *mastic employé dans la construction des instruments de physique* est un mélange de minium et d'huile de lin.

Les mastics employés pour luter les appareils de chimie sont :

1° Un mélange de pâte d'amandes et de colle de farine.

2° Un mélange de limaille de fer, d'argile et de gomme arabique.

3° Un mélange d'argile grasse, de chaux et de blanc d'œuf.

4° Un mélange de plâtre et d'amidon.

5° Un mélange de farine, d'argile et de caoutchouc fondu ; ce lut résiste aux acides.

6° Le caoutchouc fondu, dont on se sert pour luter les robinets et les bouchons à l'émeri.

7° Le suif ou un mélange de cire et d'essence de térébenthine.

8° Le kaolin pur.

## MASTICS S'APPLIQUANT PAR FUSION.

Le *bitume* ou *asphalte*, qu'on emploie en grande quantité pour recouvrir les trottoirs, est un mélange de sable et de bitume naturel, ou même de goudron provenant de la distillation de la houille. Le sable donne à ce mastic assez de dureté pour qu'il ne s'use que très lentement.

Le mastic qui sert souvent dans la construction des instruments de physique est formé de 5 parties de colophane, 1 partie de cire jaune, 1 partie de colcothar ; on y ajoute souvent une petite quantité de plâtre en poudre.

On emploie aussi comme mastic fusible la poix ordinaire, la cire à cacheter, qui est formée d'un mélange de différentes substances résineuses colorées généralement en rouge par le vermillon ou le colcothar.

Le *mastic des fonteniers* est un mélange de résine, de suif et de colcothar auquel on ajoute d'ordinaire une certaine quantité de brique pilée.

# MANGANÈSE.

ÉQUIVALENT : Mn = 344,68.

---

### Historique.

En 1774, Schéele démontra que la substance que l'on nommait alors *magnésie noire* contenait une terre nouvelle; plus tard Gahn retira de cette terre un métal qui a été appelé successivement *magnésium*, *manganésium* ou *manganèse*.

### Propriétés.

Le manganèse est solide, dur, cassant, fixe et très réfractaire; sa couleur est grisâtre; il ressemble à la fonte blanche. Il a un faible éclat métallique et se laisse attaquer par la lime; sa densité est à peu prèséga le à 8. (M. Berthier.)

L'affinité du manganèse pour l'oxygène est très grande : il s'oxyde à l'air en se recouvrant d'une rouille brune qui finit par se transformer en une poudre noire; il décompose l'eau à la température ordinaire en produisant un dégagement d'hydrogène qui devient beaucoup plus abondant à la température de 100°; lorsqu'on le touche avec les doigts humides, il exhale une odeur désagréable ayant quelque analogie avec celle du carbure d'hydrogène qui se forme dans l'action des acides sur la fonte. On doit conserver le manganèse dans l'huile de naphte, comme le potassium et le sodium, ou dans un tube de verre que l'on ferme à la lampe aux deux extrémités.

Le manganèse n'est doué d'aucunes propriétés magnétiques.

### Préparation.

On obtient le manganèse en réduisant un oxyde de manganèse dans un *creuset brasqué* (1).

Pour opérer cette réduction, on mêle avec de l'huile de l'oxyde de

(1) Les creusets brasqués sont employés fréquemment en chimie pour la réduction des oxydes et pour les analyses par voie sèche ; nous dirons ici comment on les prépare, et quels sont les avantages qu'ils présentent.

On appelle *creusets brasqués*, des creusets de terre dont les parois intérieures sont revêtues de charbon. Pour brasquer un creuset, on commence par le mouiller, et on le remplit d'une pâte faite avec du charbon de bois pulvérisé et de l'eau. La brasque doit être tassée fortement au moyen d'un pilon de bois. Quand le creuset est entièrement rempli, on pratique dans l'intérieur une cavité conique de même forme que le creuset, et on la polit avec un tube de verre arrondi. Cette précaution est nécessaire pour que les grenailles métalliques qui se produisent dans les essais

manganèse provenant de la calcination du carbonate de manganèse, et l'on chauffe le mélange dans un creuset couvert, de manière à décomposer l'huile, qui laisse un résidu de charbon très divisé et intimement mélangé avec l'oxyde. On triture la masse une seconde fois avec de l'huile et l'on en forme une pâte qu'on divise en boulettes.

Ces boulettes sont placées dans un creuset brasqué qu'on achève de remplir avec du charbon en poudre, et qu'on chauffe pendant deux heures au feu de forge. Lorsque le creuset est refroidi, on y trouve un bouton de manganèse qui retient toujours une petite quantité de carbone ; pour purifier le manganèse, on le fond dans un creuset de porcelaine avec une petite quantité de carbonate de manganèse.

---

## COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE.

Les combinaisons du manganèse avec l'oxygène sont nombreuses ; on les représente par les formules suivantes :

| | |
|---|---|
| Protoxyde. . . . . | $MnO$ ; |
| Oxyde rouge. . . . . | $Mn^3O^4 = (MnO^{1\frac{1}{3}})^3$ ; |
| Sesqui-oxyde . . . . . | $Mn^2O^3 = (MnO^{1\frac{1}{2}})^2$ ; |
| Bi-oxyde ou peroxyde. . . . . | $MnO^2$ ; |
| Acide manganique. . . . . | $MnO^3$ ; |
| Acide permanganique . . . . . | $Mn^2O^7 = (MnO^{3\frac{1}{2}})^2$. |

### PROTOXYDE DE MANGANÈSE. MnO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mn. . . . . | 344,68 | . . . . . | 77,52 |
| O. . . . . | 100,00 | . . . . . | 22,48 |
| | 444,68 | | 100,00 |

Le protoxyde de manganèse est la base des principaux sels de manganèse. A l'état anhydre, il est verdâtre. Il est indécomposable par la chaleur. Il absorbe facilement l'oxygène et devient brun. Son affinité

puissent se réunir en un seul culot. Le creuset ainsi préparé est alors soumis à une dessiccation très lente.

Les creusets brasqués ont sur les autres l'avantage d'offrir une grande solidité, et de ne pas se laisser déformer pendant la calcination. De plus, les substances vitreuses ne traversant pas la brasque, on les obtient dans toute leur pureté, et l'on peut en déterminer la proportion, ce qui ne pourrait se faire avec un creuset ordinaire, parce que les substances vitreuses adhéreraient aux parois du creuset.

La brasque opère la réduction des oxydes par cémentation, et dispense en général d'ajouter aux oxydes du charbon ou un flux réductif, ce qui est très utile dans les analyses, car l'addition du charbon divise le métal en grenailles et empêche d'obtenir son poids exactement.

pour l'oxygène varie avec sa cohésion; quand il a été fortement calciné, il peut être conservé à l'air pendant longtemps sans s'oxyder. Chauffé dans l'oxygène ou dans l'air, il se change en oxyde rouge de manganèse.

Le protoxyde de manganèse se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégager de chlore : $MnO + HCl = MnCl + HO$.

A l'état d'hydrate, le protoxyde de manganèse est blanc et se transforme rapidement à l'air en sesqui-oxyde de manganèse, même à la température ordinaire; les corps oxydants, tels que le chlore, accélèrent son oxydation et peuvent même le faire passer à l'état de peroxyde. (M. Berthier.)

**Préparation.**

Pour préparer l'hydrate de protoxyde de manganèse, on décompose un sel de manganèse soluble par une dissolution de potasse ou de soude : $MnO,SO^3 + KO,HO = MnO,HO + KO,SO^3$.

Le protoxyde de manganèse anhydre s'obtient :

1° En réduisant un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène. La désoxydation s'arrête toujours au protoxyde : $MnO^2 + H = HO + MnO$; $Mn^3O^4 + H = HO + 3MnO$.

2° En calcinant du carbonate ou de l'oxalate de manganèse dans un courant d'~~oxy~~hydrogène.

3° On obtient encore le protoxyde de manganèse en chauffant un mélange de chlorure de manganèse et de carbonate de soude avec un peu de sel ammoniac : $MnCl + NaO,CO^2 = CO^2 + NaCl + MnO$. Le sel ammoniac a pour effet de réduire des traces d'oxyde rouge de manganèse qui pourraient se former. L'oxyde de manganèse préparé de cette manière est gris verdâtre; on peut le laver à l'air sans qu'il s'oxyde. (MM. Liebig et Wœhler.)

4° On peut enfin préparer le protoxyde de manganèse anhydre en calcinant au rouge blanc dans un creuset brasqué le carbonate de manganèse ou un oxyde quelconque de manganèse ; on obtient ainsi un oxyde d'un beau vert d'herbe. (M. Berthier.)

---

**OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE. $Mn^3O^4$.**

| | | |
|---|---|---|
| $Mn^3$ | 1034,04 | 72,11 |
| $O^4$ | 400,00 | 27,89 |
| | 1434,04 | 100,00 |

Cet oxyde existe dans la nature ; on lui donne le nom d'*hausmanite*.

L'oxyde rouge est le composé le plus fixe que le manganèse puisse former avec l'oxygène : aussi l'obtient-on, soit en chauffant au contact

de l'air le protoxyde de manganèse, soit en calcinant les oxydes plus oxygénés que l'oxyde rouge :

$$3Mn^2O^3 = 2Mn^3O^4 + O;$$
$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2.$$

L'oxyde rouge de manganèse, n'étant pas décomposé par la chaleur, sert toujours à doser le manganèse dans les analyses chimiques.

Cet oxyde ne se combine pas avec les acides; lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide sulfurique, il donne naissance à un mélange de sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de manganèse :

$$Mn^3O^4 + 4(SO^3,HO) = 4HO + Mn^2O^3,3SO^3 + MnO,SO^3.$$

L'oxyde rouge de manganèse peut être considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesqui-oxyde de manganèse. On peut admettre également que l'oxyde rouge de manganèse résulte de la combinaison de 2 équivalents de protoxyde de manganèse et de 1 équivalent de peroxyde : $Mn^3O^4 = (MnO)^2,MnO^2$. L'union de deux oxydes métalliques est un fait assez fréquent, et l'on cite plusieurs exemples de combinaisons dans lesquelles l'oxyde le plus oxygéné joue le rôle d'acide et l'oxyde le moins oxygéné le rôle de base.

L'oxyde rouge de manganèse traité par l'acide chlorhydrique forme 3 équivalents de protochlorure de manganèse et dégage 1 équivalent de chlore :

$$Mn^3O^4 + 4HCl = 4HO + 3MnCl + Cl.$$

---

### SESQUI-OXYDE DE MANGANÈSE. $Mn^2O^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Mn^2$ | 689,36 | | 69,68 |
| $O^3$ | 300,00 | | 30,32 |
| | 989,36 | | 100,00 |

Cet oxyde se trouve dans la nature; les minéralogistes le désignent sous le nom de *braunite* quand il est anhydre, et de *manganite* quand il est hydraté; sa formule est alors : $Mn^2O^3,HO$. On le trouve souvent mélangé avec le peroxyde de manganèse.

Le sesqui-oxyde de manganèse est d'un brun noirâtre; il se dissout dans quelques acides sans s'altérer, et forme de véritables sels. Il entre en dissolution dans l'acide chlorhydrique préalablement refroidi, et dégage ensuite du chlore par la plus faible élévation de température :

$$Mn^2O^3 + 3HCl = 3HO + 2MnCl + Cl.$$

L'équation précédente prouve que cet oxyde pourrait servir à la préparation du chlore.

**Préparation.**

On obtient le sesqui-oxyde de manganèse en laissant le protoxyde de manganèse hydraté absorber l'oxygène de l'air, ou en soumettant l'azotate de protoxyde de manganèse à une calcination ménagée :

$$2(MnO,AzO^5) = Mn^2O^3 + 2AzO^4 + O.$$

Le sesqui-oxyde de manganèse se produit aussi quand on fait agir le manganate ou le permanganate de potasse sur la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse. On peut encore le préparer en faisant passer du chlore sur du protoxyde ou du carbonate de manganèse en excès, et en traitant le produit par l'acide sulfurique faible, qui dissout l'excès de protoxyde ou de carbonate de manganèse et laisse le sesqui-oxyde pur.

---

**BI-OXYDE OU PEROXYDE DE MANGANÈSE.** $MnO^2$.

| | | |
|---|---|---|
| Mn. . . . . | 344,68 . . . . . | 63,28 |
| $O^2$. . . . . | 200,00 . . . . . | 36,72 |
| | 544,68 | 100,00 |

Le peroxyde de manganèse est décomposable par la chaleur et laisse dégager alors le tiers de l'oxygène qu'il contient en passant à l'état d'oxyde rouge : $3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$. Un kilogramme de peroxyde de manganèse supposé pur peut fournir environ 69 litres d'oxygène.

L'acide chlorhydrique décompose le peroxyde de manganèse et forme du protochlorure de manganèse et du chlore :

$$MnO^2 + 2HCl = 2HO + MnCl + Cl.$$

C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du chlore.

L'acide sulfurique concentré est sans action à froid sur le peroxyde de manganèse ; mais sous l'influence de la chaleur il en dégage la moitié de l'oxygène qu'il contient et forme du sulfate de protoxyde de manganèse :

$$MnO^2 + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3 + O.$$

L'acide sulfurique étendu, mêlé à des matières organiques, peut aussi attaquer sous l'influence de la chaleur le bi-oxyde de manganèse.

A froid comme à chaud, l'acide azotique paraît être sans action sur le peroxyde de manganèse ; mais en présence d'une matière organique qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'oxyde, l'acide azotique produit de l'azotate de protoxyde de manganèse.

L'acide oxalique est en partie décomposé par le peroxyde de manganèse ; il se forme de l'oxalate de protoxyde de manganèse et de l'acide carbonique se dégage. 1 équivalent de peroxyde de manganèse produit 4 volumes ou 2 équivalents d'acide carbonique ; en effet, l'acide oxalique ayant pour formule $C^2O^3,3HO$, on peut représenter ainsi la réaction : $2(C^2O^3,3HO) + MnO^2 = MnO,C^2O^3 + 6HO + 2CO^2$.

L'acide sulfureux réagit sur le peroxyde de manganèse et forme un mélange d'hyposulfate et de sulfate de protoxyde de manganèse :

$$SO^2 + MnO^2 = MnO,SO^3;$$
$$2SO^2 + MnO^2 = MnO,S^2O^5.$$
$$3SO^2 + 2MnO^2 = MnO,SO^3 + MnO,S^2O^5.$$

La potasse et la soude, chauffées à l'abri de l'oxygène avec le peroxyde de manganèse, le dédoublent en acide manganique et en hydrate de sesqui-oxyde de manganèse (M. Mitscherlich) :

$$3MnO^2 + KO,HO = KO,MnO^3 + Mn^2O^3,HO.$$

Le peroxyde de manganèse, chauffé avec de la potasse en présence de l'air ou d'un corps oxydant, se transforme complétement en manganate de potasse :

$$MnO^2 + O + KO,HO = KO,MnO^3 + HO.$$

Le peroxyde de manganèse se dissout dans le verre et dans le borax, et les colore en un beau violet foncé.

On distingue facilement le peroxyde du sesqui-oxyde de manganèse : en effet, ce dernier oxyde n'est attaqué que très difficilement par l'acide sulfurique concentré qui dissout au contraire avec rapidité le peroxyde de manganèse. En outre, le peroxyde de manganèse donne par la trituration une poudre d'un gris très foncé, tandis que celle du sesqui-oxyde est brune.

### État naturel.

Le peroxyde de manganèse est abondamment répandu dans la nature, tantôt sous la forme de cristaux prismatiques très nets et d'un gris d'acier, tantôt en masses cristallines et radiées : on donne, en minéralogie, le nom de *pyrolusite* au peroxyde de manganèse pur et anhydre, mais on le trouve rarement dans cet état. Il contient ordinairement du spath fluor, des hydrates de sesqui-oxyde de manganèse et de peroxyde de fer, du carbonate de chaux, de la baryte et une certaine quantité d'eau.

On le rencontre principalement dans les terrains primitifs et intermédiaires. Saint-Diez, Romanèche près Mâcon, Thiviez, la Saxe, la Bohême, fournissent de grandes quantités de peroxyde de manganèse. L'oxyde de manganèse de Romanèche contient une quantité considérable de baryte qui paraît être en combinaison avec le peroxyde de manganèse jouant alors le rôle d'un acide faible.

### Préparation.

On peut obtenir le bi-oxyde de manganèse par divers procédés :

1° En chauffant avec du chlorate de potasse l'un des autres oxydes de manganèse et particulièrement le sesqui-oxyde :

$$6Mn^2O^3 + KO,ClO^5 = 12MnO^2 + KCl.$$

Une température trop élevée changerait le peroxyde en oxyde rouge.

2° En traitant l'hydrate ou le carbonate de protoxyde de manganèse, en suspension dans l'eau, par un excès de chlore :

$$2MnO + Cl = MnCl + MnO^2.$$

Le peroxyde de manganèse préparé par cette méthode constitue un hydrate pulvérulent qui a pour formule $MnO^2,HO$. (M. Berthier.)

3° En décomposant à chaud les manganates ou les permanganates alcalins par des acides étendus. On obtient ainsi un hydrate qui est le même que le précédent. (M. Mitscherlich.)

4° En évaporant le bromate de protoxyde de manganèse. Il se précipite une poudre noire qui a pour composition : $(MnO^2)^3,HO$. (M. Rammelsberg.)

5° En traitant de l'oxyde rouge de manganèse par de l'acide azotique concentré, il se forme un hydrate qui est représenté par $(MnO^2)^4,HO$. (M. Berthier.)

### Usages.

Ce corps est le plus important de tous les oxydes du manganèse. Il sert à la préparation de l'oxygène et du chlore; on l'emploie dans les verreries pour peroxyder le fer et décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer ou de l'oxyde de fer intermédiaire.

## ACIDE MANGANIQUE. $MnO^3$. — MANGANATES.

On connaissait depuis longtemps un composé qui se produit lorsqu'on fait fondre de la potasse avec du peroxyde de manganèse et du nitre; on savait que ce corps communique à l'eau une teinte verte, et que sous l'influence d'une plus grande quantité de ce liquide, la couleur passe du vert au violet et ensuite au rouge; cette propriété singulière lui avait fait donner le nom de *caméléon minéral*.

MM. Chevillot et Edwards reconnurent la véritable nature de ce corps et démontrèrent qu'il contient un acide particulier, l'acide manganique. Plus tard, M. Mitscherlich étudia de la manière la plus complète l'action des alcalis sur le peroxyde de manganèse; il mit hors de doute l'existence de deux acides du manganèse et fit connaître leur composition et leurs principales propriétés.

L'acide manganique prend naissance lorsqu'on calcine au contact de l'air ou en présence d'un corps oxydant du peroxyde de manganèse avec de la potasse. On forme ainsi du manganate de potasse qui a pour formule : $KO,MnO^3$.

On n'a pu jusqu'à présent obtenir l'acide manganique isolé; quand on traite un manganate par un acide, l'acide manganique se décompose immédiatement:

**MANGANATE DE POTASSE.** $KO,MnO^3$.

| | | |
|---|---|---|
| KO | 588,93 | 47,74 |
| $MnO^3$ | 644,68 | 52,26 |
| | 1233,61 | 100,00 |

Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau le produit de la calcination, au contact de l'air, ou mieux dans un courant d'oxygène, d'un mélange à poids égaux de peroxyde de manganèse et de potasse, et qu'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, on obtient des cristaux verts de manganate de potasse qu'on peut dessécher ensuite sur une brique ou sur une plaque de porcelaine dégourdie.

Le manganate de potasse est très instable ; il cède facilement une partie de son oxygène à un grand nombre de corps, et tend à se décomposer en potasse et en sesqui-oxyde de manganèse ; toutes les matières organiques le détruisent, aussi sa dissolution ne doit jamais être filtrée sur du papier. Un excès de potasse donne de la stabilité à ce sel. Soumis à l'action d'une température rouge, il se décompose en oxygène, en sesqui-oxyde de manganèse et en potasse : $2(KO,MnO^3) = 2KO + Mn^2O^3 + O^3$.

On peut analyser l'acide manganique en déterminant la quantité de sesqui-oxyde de manganèse et d'oxygène que donne le manganate de potasse en se décomposant ; on a reconnu ainsi que cet acide est formé d'un équivalent de manganèse et de 3 équivalents d'oxygène. (M. Mitscherlich.)

Le manganate de potasse, en présence d'une grande quantité d'eau, se transforme en permanganate de potasse, qui est rouge et laisse déposer de l'hydrate de peroxyde de manganèse ; dans cette décomposition, 2 équivalents de potasse deviennent libres :

$$3(KO,MnO^3) + 2HO = KO,Mn^2O^7 + MnO^2 + 2(KO,HO).$$

Le manganate de potasse peut se transformer par l'action d'une grande quantité d'eau froide en permanganate de potasse, sans laisser déposer d'hydrate de peroxyde de manganèse ; l'oxygène tenu en dissolution dans l'eau détermine alors l'oxydation du manganate.

Ces réactions expliquent le changement de teinte que présente le caméléon minéral, lorsqu'on étend d'eau sa dissolution.

Un acide même très faible, l'acide carbonique par exemple, fait passer au rouge la teinte verte du manganate ; il se forme du permanganate de potasse, qui est rouge, et un sel de protoxyde de manganèse :

$$5(KO,MnO^3) + 4SO^3 = MnO,SO^3 + 3(KO,SO^3) + 2(KO,Mn^2O^7).$$

Un excès d'acide déplace l'acide permanganique : si la liqueur est légèrement chauffée, elle se décolore, parce que l'acide permanganique se décompose par une faible élévation de température.

Les acides en *eux*, tels que les acides sulfureux, phosphoreux, transforment le manganate de potasse en un mélange d'un sel de potasse et d'un sel de protoxyde de manganèse :

$$KO,MnO^3 + 2SO^2 = KO,SO^3 + MnO,SO^3.$$

Le manganate de potasse est isomorphe avec le sulfate, le séléniate, le chromate de potasse, et dans les manganates neutres l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3 : 1. (M. Mitscherlich.)

Le manganate de soude présente beaucoup d'analogie avec le manganate de potasse, et s'obtient d'une manière analogue. Les autres manganates sont insolubles et peuvent être préparés par double décomposition.

---

## ACIDE PERMANGANIQUE. $Mn^2O^7$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Mn^2$ | 689,36 | | 49,61 |
| $O^7$ | 700,00 | | 50,39 |
| | 1389,36 | | 100,00 |

L'acide permanganique se présente sous la forme d'une masse brune, cristalline et rayonnée; il est très soluble dans l'eau et fort peu stable; une température de 30 à 40° suffit pour le décomposer en oxygène et en hydrate de peroxyde de manganèse. Les matières organiques, telles que le sucre, le papier, etc., en opèrent la décomposition à la température ordinaire. L'oxygène, l'azote, le chlore sont sans action sur lui ; l'hydrogène, les carbures d'hydrogène, les acides au minimum d'oxydation le décomposent rapidement.

L'acide permanganique est décomposé par l'ammoniaque et donne de l'eau, de l'azote et du sesqui-oxyde de manganèse :

$$3Mn^2O^7 + 4AzH^3 = 3Mn^2O^3 + 12HO + 4Az.$$

Cet acide forme avec les bases alcalines des sels solubles dans l'eau dont la dissolution est d'un beau rouge; ces sels sont isomorphes avec les perchlorates (M. Mitscherlich).

L'acide permanganique paraît se combiner avec l'acide sulfurique anhydre; lorsqu'on chauffe dans une cornue de l'acide permanganique sec et de l'acide sulfurique anhydre, il se sublime un composé cristallin de couleur cramoisie qui contient les éléments de l'acide sulfurique et ceux de l'acide permanganique ; cet acide double est décomposé par l'eau.

### Préparation.

On obtient l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide sulfurique étendu et froid.

Pour préparer le permanganate de baryte on peut : 1° calciner de l'azotate de baryte avec du peroxyde de manganèse ; 2° traiter une dissolution chaude de permanganate de potasse par de l'azotate d'argent : il se forme de l'azotate de potasse et du permanganate d'argent qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se dépose en cristaux ; ce dernier sel est redissous dans l'eau chaude et décomposé par du chlorure de baryum qui produit du chlorure d'argent insoluble et du permanganate de baryte soluble.

On peut encore préparer l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide phosphorique.

---

**PERMANGANATE DE POTASSE.** $KO,Mn^2O^7$.

| | | |
|---|---|---|
| KO | 588,93 | 29,83 |
| $Mn^2O^7$ | 1389,36 | 70,17 |
| | 1978,29 | 100,00 |

Le permanganate de potasse peut être obtenu en cristaux volumineux de la plus grande régularité ; il est soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide ; sa dissolution est d'un beau rouge ; il se décompose dans les mêmes circonstances que l'acide permanganique, en sesqui-oxyde de manganèse, en potasse et en oxygène. Il produit avec le phosphore, le soufre, des mélanges qui détonent par le choc ou par la chaleur.

Le sucre décompose à froid le permanganate de potasse. Si l'on introduit une petite quantité de sucre dans une dissolution de permanganate de potasse, ce sel se change en manganate, et la liqueur, de rouge qu'elle était d'abord, devient verte ; par un contact plus prolongé du sucre avec le manganate, la dissolution passe au brun jaunâtre et contient alors du sesqui-oxyde de manganèse à l'état naissant qui se dissout dans la liqueur à cause de la potasse qui est devenue libre ; mais cet oxyde se précipite au bout de quelques instants en flocons bruns.

Le permanganate de potasse peut revenir à l'état de manganate vert lorsqu'on le met en présence d'un grand excès de potasse. On suppose que dans cette réaction les corps étrangers que contient la potasse absorbent de l'oxygène et changent le permanganate en manganate.

**Préparation.**

Le permanganate de potasse prend naissance toutes les fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action d'un corps oxydant, tel que le nitre, le chlorate de potasse, etc. On peut le préparer en faisant passer un courant d'oxygène sur du manganate de potasse placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge sombre.

Le procédé suivant permet d'obtenir avec facilité de grandes quantités de permanganate de potasse pur.

On mêle intimement 4 parties de peroxyde de manganèse et 3 1/2 parties de chlorate de potasse ; on ajoute au mélange 5 parties de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau ; on fait sécher la masse qu'on pulvérise de nouveau et qu'on maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre.

La masse refroidie est traitée à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, et la dissolution ainsi obtenue est abandonnée au repos ou filtrée sur du verre pilé. Il ne reste plus qu'à la concentrer suffisamment pour qu'elle dépose au bout d'un certain temps de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration du permanganate de potasse, qui peut être faite à feu nu, doit cependant être opérée à une température aussi basse que possible pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur. (MM. Wœhler et Grégory.)

**Usages.**

La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. On s'en sert : 1° pour reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique ; ces composés, de même que l'acide sulfureux, décolorent promptement la dissolution de permanganate de potasse ; 2° pour doser le fer, ainsi que l'a proposé M. Marguerite, et pour distinguer les sels de fer au minimum des sels de fer au maximum qui ne décolorent pas le permanganate ; 3° on l'emploie aussi dans le dosage par voie humide des azotates et des phosphates.

L'acide permanganique peut former avec la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont colorés en rouge et qui présentent une certaine analogie avec le permanganate de potasse.

Tous ces sels peuvent être obtenus en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques.

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Les sels solubles de protoxyde de manganèse sont légèrement colorés en rose. Cette couleur a été attribuée pendant longtemps à la présence d'un sel de cobalt ou bien à des traces d'un sel de sesqui-oxyde de manganèse ou d'acide permanganique.

Des expériences récentes, que nous allons résumer ici, prouvent que les sels de protoxyde de manganèse ont une coloration rose qui leur est propre, ce que l'on constate en préparant des sels de manganèse purs au moyen de la méthode suivante. Le sulfure de manganèse précipite com-

plétement le fer, le nickel, le cobalt et le cuivre de leurs dissolutions : si l'on ajoute du sulfure de baryum dans une dissolution de sulfate de manganèse impur, on obtient un précipité de sulfure de manganèse qui est coloré en noir tant que la liqueur contient des métaux étrangers. On parvient à séparer entièrement ces métaux en agitant quelques minutes, avec un excès de sulfure de manganèse, la dissolution du sel de manganèse impur, préalablement saturée d'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est toujours colorée en rose, et cette teinte persiste, même quand on y fait passer un grand excès d'acide sulfureux. Lorsqu'on obtient des dissolutions incolores de sels de manganèse, ce fait peut s'expliquer par la présence d'un sel de fer, de nickel ou de cuivre dont la teinte verte ou bleue produit du blanc ou une nuance violacée à peine sensible avec la couleur rose du sel de manganèse. (M. Gorgeu.)

Les sels de protoxyde de manganèse présentent avec les réactifs les caractères suivants :

*Potasse.*—Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, en partie soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce précipité exposé à l'air devient brun et ensuite noir ; le chlore opère ce changement avec rapidité.

*Soude.* — Même réaction.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre restant combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très acide, il ne se fait pas de précipité, mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air, et laisse déposer un oxyde brun.

*Carbonate de soude ou de potasse.* — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air, peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

*Carbonate d'ammoniaque.* — Même réaction.

*Phosphates alcalins.* — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

*Acide oxalique ou oxalates.* — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées ; si elles contiennent du chlorhydrate d'ammoniaque, il ne se fait pas de précipité, ou du moins le précipité ne se forme qu'à la longue, et alors il est coloré.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc rosé, soluble dans les acides.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité brun, insoluble dans les acides.

*Tannin.* — Pas de précipité.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité de sulfure de manganèse, couleur de chair. Ce précipité brunit à l'air ; il est insoluble dans un excès de réactif.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité, même en présence des acétates alcalins.

Les substances organiques non volatiles peuvent masquer en partie les réactions des sels de manganèse.

Les sels de protoxyde de manganèse, chauffés au chalumeau avec du borax, donnent un verre qui se colore en violet dans la flamme extérieure, et qui se décolore dans la flamme intérieure.

Calcinés légèrement avec du nitre et de la potasse, les sels de manganèse donnent du manganate de potasse qui colore l'eau en vert, forme une liqueur rose avec les acides étendus, et se décolore rapidement par le contact de l'acide sulfureux ou des matières organiques, comme le sucre, le papier, etc. Ce dernier caractère est le plus important et sert à distinguer le manganèse de tous les autres métaux.

On constate facilement la présence de la plus légère trace de manganèse, en faisant chauffer la dissolution dans laquelle on suppose l'existence de ce métal avec un mélange d'acide plombique et d'acide azotique étendu ; la liqueur prend aussitôt une teinte rouge due à la formation de l'acide permanganique. On a pu reconnaître ainsi la présence du manganèse dans la chaux ordinaire, et même dans certains marbres blancs. (M. Crum.)

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUI-OXYDE DE MANGANÈSE.

Les sels de sesqui-oxyde de manganèse sont peu connus, et d'ailleurs sans usage : ils se transforment avec une grande facilité en sels de protoxyde en dégageant de l'oxygène.

Le sesqui-oxyde de manganèse se combine avec l'acide sulfurique et avec certains acides organiques ; il se dissout à froid dans l'acide acétique et produit ainsi une liqueur brune.

La *potasse*, l'*ammoniaque*, les *carbonates* ou les *bicarbonates alcalins* forment des précipités bruns dans les sels de sesqui-oxyde de manganèse.

Le *phosphate de soude* les précipite lorsque les dissolutions sont neutres.

L'*acide oxalique* n'y produit pas de précipité.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité couleur de chair. Ce réactif communique cette couleur au sesqui-oxyde lui-même.

L'*acide sulfhydrique* forme un précipité laiteux, qui consiste en un dépôt de soufre. Dans ce cas le sel de sesqui-oxyde est ramené à l'état de sel de protoxyde.

Les caractères au chalumeau sont les mêmes que ceux des sels de protoxyde.

Quand on veut doser le manganèse dans les analyses chimiques, on le précipite de ses dissolutions à l'état de carbonate de manganèse, par un carbonate alcalin ; on doit chauffer la liqueur après l'addition du carbonate afin de précipiter complétement le manganèse : si la dissolution contient des sels ammoniacaux qui s'opposent à la préci-

pitation du carbonate de manganèse, on la chauffe avec un excès de carbonate alcalin jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'ammoniaque. Le carbonate de manganèse est insoluble dans l'eau, il peut être lavé à l'eau bouillante; on le sèche et on le calcine à une forte chaleur rouge dans un creuset de platine, afin de le transformer en oxyde rouge de manganèse $Mn^3O^4$, qui est indécomposable par la chaleur.

---

### CHLORURE DE MANGANÈSE. MnCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mn. . . . . | 344,68 | . . . . . | 43,74 |
| Cl . . . . . | 443,20 | . . . . . | 56,26 |
| | 787,88 | | 100,00 |

Le chlorure de manganèse cristallise en tables quadrilatères, de couleur rosée, très solubles dans l'eau, et déliquescentes dans un air humide. Ces cristaux contiennent 6 équivalents d'eau ou 46,2 pour 100.

La solubilité du chlorure de manganèse dans l'eau augmente avec la température jusqu'à 62°: 100 parties d'eau dissolvent 38 parties de chlorure de manganèse anhydre à la température de 10°, et 55 parties à 62°; mais à partir de ce point, la solubilité de ce corps semble diminuer.

L'alcool dissout le chlorure de manganèse et acquiert ainsi la propriété de brûler avec une flamme rouge. L'alcool peut se combiner avec le chlorure de manganèse; il se forme ainsi des cristaux incolores qui ont pour formule : $MnCl,2(\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}})$.

Le chlorure de manganèse forme avec le chlorhydrate d'ammoniaque un sel double cristallisable, dans lequel l'ammoniaque caustique ne produit pas de précipité. Le chlore décompose la dissolution du chlorure de manganèse, en présence des chlorures alcalins, en produisant un précipité de peroxyde de manganèse. (MM. Sobrero et Selmi.)

#### Préparation.

Le chlorure de manganèse est produit en quantités très considérables dans les usines où l'on prépare les chlorures décolorants ou le chlorate de potasse. Lorsqu'on l'a obtenu en traitant le bi-oxyde de manganèse naturel par l'acide chlorhydrique, il n'est jamais pur : il contient toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique libre, et de plus des chlorures de calcium, de baryum, de fer, et quelquefois des chlorures de cobalt, de nickel, de cuivre et de plomb.

Plusieurs cristallisations successives le débarrassent de la plus grande partie de ces corps étrangers, mais il retient encore du fer qu'on ne peut séparer qu'en le faisant bouillir avec du carbonate de chaux ou de baryte,

ou mieux avec du carbonate de manganèse, qui précipitent l'hydrate de sesqui-oxyde de fer. Si le chlorure de manganèse contient du plomb et du cuivre, on sépare ces métaux par l'acide sulfhydrique ; s'il renferme du cobalt ou du nickel, on les précipite au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque qu'on ajoute peu à peu dans la liqueur, en s'arrêtant au moment où le sel de manganèse lui-même forme un précipité d'une couleur rosée bien pure. La dissolution est alors précipitée par du carbonate de soude, et le carbonate de manganèse ainsi obtenu sert à préparer tous les autres sels de manganèse.

Pour obtenir immédiatement le chlorure de manganèse exempt de fer, on réduit le bi-oxyde de manganèse naturel en poudre fine ; on le lave avec de l'acide chlorhydrique faible afin de dissoudre les carbonates terreux qu'il contient souvent, et on le calcine au rouge obscur avec la moitié de son poids de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se dégage de l'eau, de l'azote, de l'ammoniaque, et il se forme du chlorure de manganèse qui reste mêlé avec une certaine quantité de bi-oxyde non altéré ; le résidu de la calcination, traité par l'eau bouillante, laisse cristalliser un sel très pur, qui ne contient pas de traces de fer.

Dans cette opération, l'oxyde de manganèse, se trouvant toujours en excès, s'empare du chlore contenu dans le chlorhydrate d'ammoniaque, et il ne se forme pas de chlorure de fer.

### Usages.

Le chlorure de manganèse est employé dans la teinture pour obtenir les couleurs brunes dites *solitaires*. M. Mallet en a proposé l'emploi pour l'épuration du gaz de l'éclairage. Ce sel décompose, en effet, avec la plus grande facilité, les sels ammoniacaux (carbonate et sulfhydrate), qui existent dans les produits de la distillation de la houille.

On a essayé de produire un oxyde de manganèse pouvant servir à préparer du chlore, en décomposant le chlorure de manganèse par la chaux : le protoxyde de manganèse, qui se précipite d'abord, étant exposé à l'air, se transforme en sesqui-oxyde qui produit du chlore quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique. Mais ces essais n'ont pas réussi jusqu'à présent : le protoxyde de manganèse ne s'oxyde qu'avec lenteur par l'exposition à l'air ; et d'ailleurs le sesqui-oxyde $Mn^2O^3$, au lieu d'éliminer comme le bi-oxyde la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique, n'en dégage que le tiers.

## SESQUICHLORURE DE MANGANÈSE.

Le sesqui-oxyde de manganèse se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique, et forme une liqueur d'un brun très foncé, qui contient du sesquichlorure de manganèse.

Ce corps est très peu stable ; la plus faible élévation de température le décompose ; il dégage du chlore et se transforme en protochlorure de manganèse.

**PERCHLORURE DE MANGANÈSE.** $Mn^2Cl^7$. — **PERFLUORURE DE MANGANÈSE.** $Mn^2Fl^7$.

On a obtenu le perchlorure de manganèse en traitant par l'acide sulfurique concentré un mélange de chlorure de sodium et de manganate de potasse.

Il se produit dans cette réaction un gaz vert brun, qui se condense par un froid de — 15° en un liquide verdâtre. (M. Dumas.)

L'eau le décompose et le transforme en acide chlorhydrique et en acide permanganique :

$$Mn^2Cl^7 + 7HO = Mn^2O^7 + 7HCl.$$

Le perchlorure de manganèse n'a pas encore été analysé. Quelques chimistes pensent que ce corps pourrait bien être une combinaison d'acide manganique ou d'acide permanganique avec un perchlorure de manganèse ; il serait alors comparable au bichromate de perchlorure de chrôme, $(CrO^3)^2,CrCl^3$ (ou acide chlorochromique, $CrO^2Cl$), dont nous parlerons en traitant du chrôme.

On a obtenu un gaz verdâtre correspondant au perchlorure de manganèse, en traitant un mélange de manganate de potasse et de fluorure de calcium par l'acide sulfurique concentré : ce corps paraît avoir pour formule $Mn^2Fl^7$;ce serait donc un perfluorure de manganèse. (M. Wœhler.)

**CYANURE DE MANGANÈSE.** MnCy.

Ce composé se présente sous la forme d'un précipité gris jaunâtre qu'on obtient en traitant un sel de protoxyde de manganèse par le cyanure de potassium. Le cyanure de manganèse se dissout dans un excès de cyanure de potassium et paraît former ainsi un *cyanomanganure de potassium* $K^2Cy^3Mn$ (correspondant au cyanoferrure $K^2Cy^3Fe$). Quand on évapore la dissolution qui renferme ce composé, une partie du manganèse s'oxyde et se précipite, et il reste en dissolution du *cyanomanganide de potassium* $K^3Cy^6Mn^2$ (correspondant au cyanoferride $K^3Cy^6Fe^2$). Le cyanomanganide de potassium peut être obtenu sous la forme de petits cristaux d'un rouge brun ; sa dissolution précipite les sels de protoxyde de fer en bleu clair, les sels de plomb en brun, les sels de cuivre en gris et les sels d'argent en jaune brun. Elle ne précipite pas les sels de peroxyde de fer et donne avec le chlorure de manganèse un cyanure insoluble, d'un jaune rouge, qui a pour formule : $Mn^5Cy^6=3MnCy+Mn^2Cy^3$.

**SULFURE DE MANGANÈSE.** MnS.

| | | |
|---|---|---|
| Mn. . . . . | 344,68 . . . . . | 63,28 |
| S. . . . . | 200,00 . . . . . | 36,72 |
| | 544,68 | 100,00 |

Ce sulfure se précipite à l'état d'hydrate, quand on verse un sulfure soluble dans un sel de manganèse. On l'obtient alors sous la forme d'une poudre amorphe d'une couleur rougeâtre pâle, qui passe au brun lorsqu'on l'expose au contact de l'air. Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent le sulfure de manganèse, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de manganèse préparé en décomposant l'acétate de manganèse par l'hydrogène sulfuré est d'un beau rouge, surtout quand il a été exposé à la lumière solaire. (M. Wœhler.)

Il existe un sulfure de manganèse natif qui se présente en masses compactes brillantes, d'une couleur noire passant au vert par la trituration.

On produit artificiellement le sulfure de manganèse anhydre, en chauffant au rouge sombre un mélange de soufre et de bi-oxyde de manganèse : $MnO^2+2S=MnS+SO^2$. Cette réaction est quelquefois mise à profit pour préparer l'acide sulfureux.

Les cristaux d'hydrate de sesqui-oxyde de manganèse (manganite) décomposés au rouge par le sulfure de carbone en vapeurs donnent du sulfure de manganèse qui conserve la couleur et l'aspect des cristaux qui ont servi à le préparer. Ce sulfure réduit en poudre est d'un vert foncé.

Le sulfate de manganèse, soumis à l'action de l'hydrogène à une température élevée, se change en *oxysulfure de manganèse*. Ce dernier composé prend feu quand on le chauffe à l'air et se convertit en oxyde rouge de manganèse. Il se dissout dans les acides, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de manganèse forme avec les sulfures de potassium et de sodium des combinaisons qui ont pour formules :

$$(MnS)^3,KS \text{ et } (MnS)^3,NaS.$$

On les obtient en chauffant peu à peu jusqu'au rouge du sulfate de manganèse anhydre mêlé à 1/5 de son poids de charbon, à 3 fois son poids de carbonate de potasse ou de soude et à un excès de soufre. La masse, traitée par l'eau après son refroidissement, laisse un résidu cristallin d'un rouge foncé qui constitue le sulfure double de manganèse et de potassium ou de sodium.

Ces composés sont très oxydables, insolubles dans l'eau et attaquables par les acides les plus faibles.

### BISULFURE DE MANGANÈSE. $MnS^2$.

Ce composé se rencontre dans la nature; on lui a donné le nom de *hanérite*. On l'obtient sous la forme d'une poudre amorphe rouge-brique en décomposant à 160 ou 180°, dans un tube fermé aux deux bouts, un sel de manganèse par un persulfure alcalin. (M. de Sénarmont.)

---

### PHOSPHURE DE MANGANÈSE. $Mn^3Ph$.

Ce corps est blanc, brillant, inaltérable à l'air, très fusible et cassant. On le prépare soit directement en chauffant du manganèse avec du phosphore, soit en chauffant au rouge le chlorure de manganèse dans un courant d'hydrogène phosphoré : $3MnCl + PhH^3 = 3HCl + Mn^3Ph$.

### ARSÉNIURE DE MANGANÈSE. $Mn^2As$.

Ce corps est blanc-grisâtre, d'un éclat assez vif, d'une densité égale à 5,55. Il est dur et cassant. Il brûle avec une flamme bleuâtre en répandant une forte odeur d'ail.

On peut le produire directement en soumettant le manganèse à l'action de l'arsenic, à une température rouge.

### CARBURE DE MANGANÈSE.

Le manganèse, chauffé avec du carbone, forme un carbure qui peut être comparé à la fonte de fer; les propriétés de ce corps sont à peine connues.

### SILICIURE DE MANGANÈSE.

Le siliciure de manganèse est d'un gris d'acier. Il est insoluble dans l'eau régale. On l'obtient en chauffant un mélange de peroxyde de manganèse, de silice et de charbon. Il est ordinairement mêlé de carbure de manganèse.

---

### SULFATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE. $MnO,SO^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| MnO. . . . . | 444,68 | . . . . . | 47,07 |
| $SO^3$ . . . . . | 500,00 | . . . . . | 52,93 |
| | 944,68 | | 100,00 |

Le sulfate de protoxyde de manganèse est incolore ou légèrement rosé, très soluble dans l'eau. Sa dissolution aqueuse dépose, par le refroidissement, des cristaux qui contiennent des quantités d'eau variables, suivant la température à laquelle la cristallisation s'est opérée.

Les cristaux qui se déposent entre 0 et + 6° renferment 7 équivalents d'eau et sont isomorphes avec le sulfate de protoxyde de fer : $FeO,SO^3$, 7HO. Entre 8 et 15° le sulfate de manganèse prend 4 équivalents d'eau

de cristallisation, et lorsqu'il se dépose d'une dissolution chaude, il n'en retient plus que 3 équivalents.

Le sulfate $MnO,SO^3,7HO$, s'effleurit quand on le maintient à une température de 10 à 12° et se convertit en un sel à 6 équivalents d'eau ; à la température de 18°, il donne un autre sel qui contient 4 équivalents d'eau (Brandes). L'alcool anhydre peut également déshydrater le sulfate de manganèse ; il enlève à + 10° 2 équivalents d'eau au sulfate $MnO,SO^3,7HO$, et 3 équivalents à + 20° ; et enfin l'acide sulfurique lui en enlève 6 équivalents à l'aide de la chaleur : le sulfate de manganèse peut donc contenir depuis 1 jusqu'à 7 équivalents d'eau de cristallisation.

Les combinaisons de sulfate de manganèse et d'eau qui ont été le mieux étudiées sont celles qui contiennent 7 et 4 équivalents d'eau. Les cristaux que l'on obtient en concentrant une dissolution de sulfate de manganèse contiennent ordinairement 4 équivalents d'eau.

Le sulfate de manganèse se décompose au rouge en produisant de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et un résidu d'oxyde rouge de manganèse : $3(MnO,SO^3) = SO^2 + 2SO^3 + Mn^3O^4$.

Le sulfate de manganèse se combine avec les sulfates de potasse, d'ammoniaque et d'alumine pour former des sels doubles qui peuvent cristalliser et sont représentés par les formules suivantes :

$$(KO,SO^3),(MnO,SO^3),6HO ;$$
$$(AzH^3,HO,SO^3),(MnO,SO^3),6HO ;$$
$$(Al^2O^3,3SO^3),(MnO,SO^3),24HO.$$

Ce dernier sel double se rencontre dans la nature. Il en existe, près d'Algoa-Bay, dans l'Afrique méridionale, un gisement important. On le trouve en cristaux incolores, fibreux, brillants comme l'amiante et très solubles dans l'eau.

**Préparation.**

On prépare le sulfate de manganèse en chauffant modérément un mélange à consistance pâteuse d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse : il se forme ainsi du sulfate neutre et du sous-sulfate de manganèse insoluble, qu'on sépare par des lavages.

Comme le peroxyde de manganèse du commerce n'est pas pur, et qu'il contient souvent de l'oxyde de fer, on précipite cet oxyde au moyen du carbonate de manganèse. La liqueur, soumise à l'évaporation, donne des cristaux de sulfate de manganèse pur.

Le meilleur mode de préparation du sulfate de manganèse consiste à chauffer au rouge sombre un mélange de parties égales de sulfate de fer du commerce et de peroxyde de manganèse naturel ; la masse refroidie cède à l'eau du sulfate de manganèse exempt de fer et laisse un résidu de sesqui-oxyde de fer et de peroxyde de manganèse, car cet oxyde a été employé en excès.

### SULFATE DE SESQUI-OXYDE DE MANGANÈSE. $Mn^2O^3,3SO^3$.

Le sesqui-oxyde de manganèse, mis en contact avec l'acide sulfurique, se dissout lentement en produisant un sel qui est représenté par la formule suivante : $Mn^2O^3,3SO^3$ (1). La dissolution de ce sel est rouge ; elle est décolorée instantanément par l'acide sulfureux; elle se décompose à la température de l'ébullition en dégageant de l'oxygène.

Le sulfate de sesqui-oxyde de manganèse cristallise difficilement, mais lorsqu'il est uni au sulfate de potasse, il donne de beaux cristaux d'*alun de manganèse*, isomorphes avec ceux de l'alun de potasse et d'alumine, et qui ont pour formule : $(KO,SO^3),(Mn^2O^3,3SO^3),24HO$.

Le sulfate d'ammoniaque peut former aussi un alun de manganèse qui a pour formule : $(AzH^3,HO,SO^3),(Mn^2O^3,3SO^3,24HO)$.

---

### HYPOSULFATE DE MANGANÈSE. $MnO,S^2O^5$.

| | | |
|---|---|---|
| MnO | 444,68 | 33,04 |
| $S^2O^5$ | 900,00 | 66,96 |
| | 1344,68 | 100,00 |

L'hyposulfate ou dithionate de manganèse, se produit par l'action de l'acide sulfureux sur le bi-oxyde de manganèse en présence de l'eau. Nous avons dit précédemment que dans cette réaction il se forme un mélange de sulfate et d'hyposulfate; cependant l'hyposulfate peut se produire seul lorsque le bi-oxyde de manganèse est parfaitement pur, $MnO^2 + 2SO^2 = MnO,S^2O^5$, et il ne se forme du sulfate de manganèse qu'autant que le bi-oxyde de manganèse est mêlé d'hydrate de sesqui-oxyde. (Berzelius.)

L'hyposulfate de manganèse est très soluble et difficilement cristallisable. Il sert à la préparation des autres hyposulfates, et particulièrement de l'hyposulfate de baryte, dont on extrait facilement l'acide hyposulfurique.

---

### CARBONATE DE MANGANÈSE. $MnO,CO^2$.

| | | |
|---|---|---|
| MnO | 444,68 | 61,79 |
| $CO^2$ | 275,00 | 38,21 |
| | 719,68 | 100,00 |

On prépare le carbonate de manganèse en précipitant un sel de

(1) L'étude des sels de sesqui-oxyde de manganèse exige de nouvelles recherches ; on n'a pas encore apprécié exactement les circonstances dans lesquelles ils se produisent : il arrive souvent que le sesqui-oxyde de manganèse est complétement insoluble dans l'acide sulfurique, même lorsque cet acide est concentré.

protoxyde de manganèse par un carbonate soluble. Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, décomposable par une chaleur rouge en protoxyde de manganèse et en acide carbonique ; chauffé au contact de l'air, il passe rapidement à l'état d'oxyde rouge de manganèse.

Le carbonate de manganèse qu'on trouve dans la nature est anhydre, d'une couleur rosée, d'une densité égale à 3,5. Il est toujours mêlé à du carbonate de chaux et à du carbonate de fer avec lesquels il est isomorphe. Le fer spathique qui contient du carbonate de manganèse est particulièrement propre à la fabrication de l'acier.

### PHOSPHATE DE MANGANÈSE. $(MnO)^2,HO,PhO^5$.

Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau, légèrement soluble dans le carbonate d'ammoniaque ; il se dépose de cette dissolution à la température de l'ébullition. On distingue ce sel des phosphates de chaux et de magnésie avec lesquels on pourrait le confondre dans les analyses, en ce qu'il donne une masse verte de manganate de soude, lorsqu'on le fond au chalumeau avec de l'azotate ou du carbonate de soude.

Il existe un minéral formé de phosphate de manganèse et de phosphate de fer.

### SILICATES DE MANGANÈSE.

On trouve dans la nature deux silicates de manganèse basiques : l'un est soluble dans les acides : $(MnO)^3,SiO^3,3HO$ ; l'autre, $(MnO)^3,2SiO^3$, se présente en masses compactes ou plus rarement en cristaux, dont le clivage est le même que celui du pyroxène.

Ce dernier silicate n'est pas décomposé par les acides.

---

## MINERAIS DE MANGANÈSE.

Les minerais de manganèse les plus importants sont la *pyrolusite*, la *braunite*, la *manganite*, l'*hausmanite*. Ces corps ont été décrits en traitant des oxydes de manganèse, et constituent les seuls minerais de manganèse qui soient exploités.

Les oxydes de manganèse anhydres ou hydratés se trouvent en filons dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition (Angleterre, Harz) ; ils forment ordinairement des amas irréguliers intercalés à la séparation des terrains primitifs et des terrains secondaires (Saône-et-Loire) ; quelquefois aussi ils constituent des veines ou des amas irréguliers dans les terrains jurassiques.

### MANGANÈSE BARYTIQUE, PSILOMÉLANE, OU OXYDE SANS CLIVAGE.

Cette espèce est d'un noir bleuâtre ; on ne l'a pas encore observée à l'état cristallisé ; sa densité est 4,145 : on la considère comme une combi-

naison de baryte et de peroxyde de manganèse. Elle est très abondante à Romanèche près Mâcon, en Prusse, en Bohême, en Silésie. Elle donne de l'eau quand on la soumet à la distillation; elle est inattaquable par les alcalis et les carbonates alcalins en dissolution, ce qui prouve qu'elle ne contient pas d'acide manganique.

L'acide azotique concentré n'attaque pas à froid le manganèse barytique; une forte calcination le décompose : il se dégage de l'oxygène et l'oxyde de manganèse passe à l'état d'oxyde rouge; la baryte devient alors libre et les acides peuvent la dissoudre.

Voici la composition de deux variétés de manganèse barytique :

| | Romanèche. | Dordogne. |
|---|---|---|
| Oxyde rouge de manganèse. . . | 70,3 | 64,1 |
| Oxygène. . . . . | 7,2 | 7,5 |
| Eau . . . . . | 4,0 | 7,0 |
| Baryte. . . . . | 16,5 | 4,6 |
| Oxyde rouge de fer . . . . . | » | 6,8 |
| Argile. . . . . | 2,0 | 10,0 |

(M. Berthier.)

On n'a pas encore rencontré dans la nature le *carbonate de manganèse* à l'état de pureté; il est toujours combiné avec les carbonates de chaux, de fer et de magnésie.

Le *sulfure de manganèse* est très rare; on ne l'a trouvé qu'en petite quantité dans le comté de Cornouailles.

On connaît un grand nombre de silicates de manganèse simples ou multiples. Parmi les silicates multiples nous citerons le *grenat manganésifère* de Franklin, l'*épidote manganésifère* et la *carpholite*. Voici la composition de ces trois minéraux :

| | Grenat. | Épidote. | Carpholite. |
|---|---|---|---|
| Protoxyde de manganèse. | 16,6 | 14,1 | 19,2 |
| Oxyde de fer. . . . . | 15,8 | 6,3 | 2,3 |
| Chaux . . . . . | 22,9 | 21,6 | 0,3 |
| Magnésie. . . . . | » | 1,8 | » |
| Alumine . . . . . | 7,9 | 17,7 | 26,6 |
| Silice. . . . . | 36,8 | 38,5 | 36,1 |
| Eau . . . . . | » | » | 15,5 |

---

## ESSAIS DES OXYDES DE MANGANÈSE.

Dans les essais des *manganèses* du commerce, on se propose de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner quand on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour faire comprendre le principe de cette analyse, il est utile de rap-

peler ici l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les différents oxydes de manganèse :

| | |
|---|---|
| Protoxyde de manganèse. . | $MnO + HCl = HO + MnCl$ ; |
| Oxyde rouge. . . . . | $MnO^{1\frac{1}{3}} + (HCl)^{1\frac{1}{3}} = (HO)^{1\frac{1}{3}} + MnCl + Cl^{\frac{1}{3}}$ ; |
| Sesqui-oxyde . . . . . | $MnO^{1\frac{1}{2}} + (HCl)^{1\frac{1}{2}} = (HO)^{1\frac{1}{2}} + MnCl + Cl^{\frac{1}{2}}$ ; |
| Peroxyde. . . . . | $MnO^2 + (HCl)^2 = (HO)^2 + MnCl + Cl$. |

Ces formules démontrent que les oxydes de manganèse donnent, quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore qui est représentée exactement par la quantité d'oxygène qu'ils contiennent en plus de l'oxygène du protoxyde : ainsi le protoxyde de manganèse traité par l'acide chlorhydrique ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau ; l'oxyde rouge dégage 1/3 d'équivalent de chlore ; le sesqui-oxyde en produit 1/2 équivalent, et le peroxyde 1 équivalent. Les manganèses n'ayant de valeur que par le chlore qu'ils produisent quand on les traite par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore qu'il dégage par l'action de l'acide chlorhydrique.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses, par la méthode que l'on doit à Gay-Lussac.

L'expérience directe a démontré que du peroxyde de manganèse pur pris sous le poids de $3^{gr},98$ donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de $0^{m},76$, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse $3^{gr},98$ que l'on introduit dans un petit ballon A (pl. XXV, fig. 2), qui porte un long tube BC venant se rendre dans une dissolution étendue de potasse placée dans un ballon D à long col ; on verse sur le manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré bien exempt d'acide sulfureux ; on bouche immédiatement le ballon avec le bouchon qui porte le tube BC ; on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction : il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la liqueur alcaline. Lorsque le manganèse est dissous, et que le chlore cesse de se produire, on arrête l'opération ; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre ; on l'analyse ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré, par la méthode qui a été décrite à l'article *Chlorométrie*. Si l'analyse démontre que cette dissolution contient, par exemple, 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse soumis à l'expérience était formé de 80 pour 100 de peroxyde de manganèse pur, et de 20 pour 100 de corps étrangers. On dit alors qu'il marque 80°.

Les manganèses que l'on trouve en général dans le commerce marquent de 65 à 70°

On peut encore analyser un manganèse en déterminant la quantité d'oxygène qu'il dégage lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré ; les formules suivantes démontrent, en effet, que les oxydes de manganèse traités par l'acide sulfurique dégagent tout l'oxygène qu'ils contiennent en plus de l'oxygène du protoxyde :

$$MnO + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3;$$
$$MnO^{1\frac{1}{3}} + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3 + O^{\frac{1}{3}};$$
$$MnO^{1\frac{1}{2}} + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3 + O^{\frac{1}{2}};$$
$$MnO^2 + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3 + O.$$

L'analyse se fait dans un appareil qui présente de l'analogie avec celui que Lavoisier a employé pour l'analyse de l'air, et qui permet de déterminer le volume de l'oxygène dégagé (pl. XXV, fig. 1) : cette méthode donne en général des résultats moins précis que la première.

(Gay-Lussac.)

On peut aussi analyser un manganèse en le traitant par l'acide chlorhydrique en présence d'une quantité connue de protochlorure de fer : en déterminant la proportion de perchlorure de fer qui se forme, on peut calculer la quantité de chlore qui s'est produite, et par conséquent le titre du manganèse soumis à l'essai.

On introduit dans un ballon de 3 à 4 décilitres, $4^{gr},858$ de fil de clavecin, sur lesquels on verse environ 100 grammes d'acide chlorhydrique pur et concentré. Le ballon est fermé avec un bouchon de liége portant un petit tube droit à entonnoir, effilé à son extrémité inférieure. On chauffe légèrement pour activer la dissolution du fer. Lorsque le métal a disparu, on ajoute dans le ballon $3^{gr},98$ du manganèse à essayer, que l'on a renfermé dans un morceau de papier ; on replace aussitôt le bouchon, on agite légèrement la liqueur, et on la porte à l'ébullition. Le chlore qui se dégage par l'action du manganèse est entièrement absorbé par le protochlorure de fer.

Si le manganèse essayé était parfaitement pur, la quantité qu'on a employée suffirait pour perchlorurer le protochlorure de fer résultant de la dissolution de $4^{gr},858$ de fer dans l'acide chlorhydrique ; mais le manganèse du commerce contient toujours des corps étrangers, et par conséquent les $3^{gr},98$ sur lesquels on a opéré sont insuffisants pour perchlorurer tout le fer qui existe en dissolution. Il faut achever la chloruration avec une quantité connue de chlore, ce qu'on fait en ajoutant goutte à goutte dans la dissolution de fer qui est bouillante une dissolution titrée de chlorate de potasse qui agit sur le sel de fer comme du chlore libre. La liqueur normale de chlorate de potasse est mesurée dans une burette et versée avec cet instrument dans le tube à entonnoir que porte le ballon. Un litre de cette dissolution représente un litre de chlore. Elle

produit, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique bouillant, une réaction qui est exprimée par la formule suivante :

$$KO,ClO^5 + 6HCl = KCl + 6HO + 6Cl.$$

Tant qu'il reste du protochlorure de fer à transformer en perchlorure, tout le chlore que dégage le chlorate de potasse est absorbé par le sel de fer au minimum; mais quand la chloruration est terminée, le chlore devenu libre peut réagir sur un papier coloré avec du sulfate d'indigo ou du tournesol, que l'on a placé entre le bouchon et le col du ballon : on reconnaît à ce signe que l'opération est terminée.

Si pour compléter la perchloruration du fer il a fallu employer 15 centilitres de la dissolution normale de chlorate de potasse, c'est que les 3gr,98 de manganèse soumis à l'essai ont produit 100 — 15 = 85 centilitres de chlore. Ce manganèse est donc au titre de 85°. (M. Levol.)

Les méthodes que nous venons d'exposer permettent d'apprécier exactement la quantité de chlore que peut dégager un manganèse quand on le traite par l'acide chlorhydrique.

Mais l'essai d'un manganèse exige encore une autre détermination qui n'est pas moins importante que la première pour le fabricant. En effet, les manganèses du commerce contiennent souvent du sesqui-oxyde de fer, des carbonates de chaux, de baryte, etc.; ces corps étrangers saturent une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve ainsi consommée inutilement pour produire des chlorures de fer, de calcium, de baryum: dans l'essai complet d'un manganèse, il faut donc déterminer non seulement la quantité de chlore qu'il peut dégager, mais encore la quantité d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers qu'il contient.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxydes ou de carbonates étrangers que contient un manganèse, on peut le traiter par une dissolution titrée d'acide chlorhydrique, qui est assez étendue pour dissoudre les corps étrangers sans attaquer le peroxyde de manganèse. L'opération est très simple et se fait d'après les principes posés à l'article *Alcalimétrie*.

Cette détermination peut encore être faite par une autre méthode.

On traite 3gr,98 du manganèse à essayer par un grand excès d'acide chlorhydrique, soit 25 centimètres cubes, et l'on détermine le titre du manganèse par le procédé ordinaire. Il reste en dissolution du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

On détermine la quantité d'acide chlorhydrique libre que contient la liqueur en y versant peu à peu une dissolution titrée de carbonate de soude : il se forme du carbonate de manganèse qui se redissout tant que la liqueur contient de l'acide en excès; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume

de la dissolution titrée de carbonate de soude qu'il a fallu employer pour saturer l'acide fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique libre que contenait la liqueur; on la retranche donc des 25 centilitres d'acide employés. La différence représente l'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre du manganèse ayant été déterminé par une expérience préalable, on peut calculer la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour décomposer le peroxyde que contient le manganèse essayé; le reste représente donc l'acide chlorhydrique consommé par les corps étrangers. On néglige dans cette analyse la faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse. (Gay-Lussac.)

Pour terminer ce qui est relatif aux essais de manganèse, il nous reste à parler de trois réactions qui sont intéressantes, surtout au point de vue théorique :

1° Lorsqu'on fait passer le chlore qui provient de la dissolution d'un manganèse dans l'acide chlorhydrique, dans une dissolution de chlorure de baryum contenant de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique, il se forme du sulfate de baryte et de l'acide chlorhydrique :

$$BaCl + SO^2 + 2HO + Cl = BaO,SO^3 + 2HCl.$$

Si l'on chasse l'excès d'acide sulfureux en chauffant la dissolution dans une atmosphère d'acide carbonique (afin d'éviter l'action de l'air qui formerait de l'acide sulfurique avec l'acide sulfureux), et si l'on pèse le sulfate de baryte produit, le poids de ce sel permet de calculer la quantité de chlore qui s'est dégagée : on voit, en effet, d'après l'équation précédente, que 1 équivalent de sulfate de baryte correspond à 1 équivalent de chlore. Cette réaction peut être appliquée à l'analyse des manganèses. (Ebelmen.)

2° Le peroxyde de manganèse, traité par l'acide oxalique, produit de l'acide carbonique, de l'eau et de l'oxalate de manganèse :

$$MnO^2 + \underbrace{2(C^2O^3,3HO)}_{\text{Acide oxalique.}} = MnO,C^2O^3 + 6HO + 2CO^2.$$

En recevant dans de l'eau de baryte l'acide carbonique qui se dégage, le poids du carbonate de baryte permet d'apprécier le titre du manganèse sur lequel on opère : en effet, 2 équivalents de carbonate de baryte correspondent à 1 équivalent de peroxyde de manganèse pur.

Il faut avoir soin, dans les essais de ce genre, de décomposer préala-

blement, au moyen d'un acide étendu, les carbonates que peut contenir le manganèse essayé.

3° Si l'on fait arriver dans de l'ammoniaque le chlore qui se dégage pendant la dissolution du peroxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote :

$$3Cl + 4AzH^3 = 3(AzH^3,HCl) + Az.$$

2 volumes d'azote (Az) correspondent à 6 volumes de chlore ($Cl^3$) ; en mesurant l'azote produit dans cette réaction, on peut donc déterminer la quantité de chlore que dégage un manganèse, lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

# FER.

ÉQUIVALENT : Fe = 350,00.

Le fer est considéré comme le plus important de tous les métaux. Il est très abondamment répandu dans la nature ; il s'y trouve quelquefois à l'état natif, mais surtout à l'état d'oxyde, de sulfure et de carbonate.

Le fer du commerce n'est jamais pur ; il contient toujours des traces de carbone, de silicium, de soufre et quelquefois de phosphore.

Comme on observe quelques différences entre les propriétés du fer pur et celles du fer du commerce, nous examinerons séparément le fer sous ces deux états.

## FER PUR.

Pour obtenir le fer dans un état de pureté absolue, on peut réduire un de ses oxydes par l'hydrogène sec sous l'influence de la chaleur.

La température à laquelle s'opère la réduction exerce une grande influence sur les propriétés du métal. Si cette opération a été faite au rouge vif, le fer est d'un blanc d'argent, il est agrégé, possède l'éclat métallique et présente la plupart des propriétés physiques des fers de première qualité du commerce ; il est seulement un peu plus difficile à fondre.

Si l'on réduit le peroxyde de fer pur par l'hydrogène, à la température que donne une lampe à alcool ordinaire, on obtient le fer sous la forme d'une poudre noire excessivement poreuse, qui s'enflamme à la température ordinaire, dès qu'on la projette dans l'air. (M. Magnus.)

L'inflammabilité du fer est encore augmentée, lorsqu'on interpose entre ses molécules un corps poreux qui les divise : ainsi le fer obtenu en réduisant par l'hydrogène un mélange d'oxyde de fer et d'alumine, s'enflamme au contact de l'air et peut d'ailleurs supporter une température élevée sans cesser d'être pyrophorique.

On prépare dans les laboratoires le *fer pyrophorique de Magnus*, en précipitant par un excès d'ammoniaque une dissolution d'un sel de fer au maximum mêlée d'un peu d'alun : on obtient ainsi un mélange d'alumine et d'hydrate de sesqui-oxyde de fer qui est lavé, séché et pulvérisé. On introduit 2 ou 3 décigrammes de ce mélange dans une petite ampoule de verre qui communique avec un appareil à hydrogène sec (pl. XXV, fig. 3). On chauffe légèrement l'ampoule avec une lampe à alcool ; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on laisse refroidir le métal dans le courant d'hydrogène et l'on ferme ensuite l'ampoule à la lampe.

Lorsqu'on casse l'ampoule et qu'on projette dans l'air le métal réduit, on le voit brûler sous la forme d'étincelles brillantes.

Pour préparer du fer pur sous forme d'une masse agrégée, on fond au feu de forge, dans un creuset réfractaire luté avec de l'argile, du fil de fer très fin avec 1/5 de son poids d'oxyde de fer ; le mélange doit être recouvert de verre : l'oxygène de l'oxyde de fer brûle le charbon contenu dans le fer du commerce, et oxyde le silicium et le phosphore qui passent dans le verre à l'état de phosphates et de silicates alcalins. On obtient ainsi un culot de fer d'un blanc d'argent.

On prépare du fer très pur en beaux cristaux cubiques en réduisant à une température élevée le protochlorure de fer par l'hydrogène (M. Péligot). La réduction des chlorures par l'hydrogène peut être appliquée à la préparation de plusieurs métaux purs.

## FER DU COMMERCE.

Le fer du commerce est d'un gris bleuâtre ; il a une saveur et une odeur très faibles. Il est malléable et ductile ; c'est le plus tenace de tous les métaux : un fil de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 250 kilogrammes pour se rompre. Le fer devient cassant par l'*écrouissage*, on lui rend sa ténacité en le faisant *recuire*.

Lorsque le fer est poli, il prend beaucoup d'éclat. Le fer poli présente souvent des taches brunes ou *pailles*, qui sont dues à l'interposition de scories ou d'oxyde de fer.

Le fer est naturellement grenu, et de qualité d'autant meilleure qu'il possède un grain plus fin et plus brillant ; il devient nerveux par le martelage. La cassure d'un bon fer présente un nerf tordu, fin et brillant : si on le martèle à froid dans le sens de sa longueur, ou si on le trempe, il redevient grenu.

Les fers du commerce se partagent en *fers forts*, qui se laissent forger et courber à froid ou à chaud, et en *fers rouverins*, qui cassent à froid ou à une température plus ou moins élevée. Ces deux espèces principales de fers comprennent plusieurs variétés. Ainsi les fers rouverins se divisent en deux catégories : 1° les *fers métis*, qui cassent à chaud : ils doivent cette propriété à la présence d'une petite quantité de soufre et d'arsenic ; la plus faible proportion de soufre suffit pour rendre le fer insoudable ; 2° les *fers tendres*, qui contiennent du phosphore, et qui cassent à froid ; leur cassure est à gros grains brillants.

Les *fers aigres*, qui cassent à froid et à chaud, ne peuvent être appliqués à aucun usage.

Le fer fondu cristallise en cubes ou en octaèdres, quand on l'abandonne à un refroidissement lent. Le fer peut même cristalliser sans perdre l'état solide ; cette propriété exerce une grande influence sur sa ténacité. En effet, lorsqu'on soumet pendant un certain temps du fer nerveux à des vibrations fréquentes, il s'établit dans la masse un mouvement moléculaire qui détermine la cristallisation du métal. Il n'est pas rare de

voir une barre de fer de très bonne qualité se transformer lentement, sous l'influence de vibrations souvent répétées, en fer cristallisé à grandes facettes; elle devient alors cassante et perd une grande partie de sa ténacité.

Ce genre de cristallisation s'observe fréquemment dans le fer qui entre dans la construction des ponts suspendus ou dans les essieux des voitures et de locomotives. Pour rendre au fer sa texture nerveuse et sa ténacité, il faut le marteler à chaud, c'est-à-dire le forger. Dans les constructions exposées à des vibrations dues au passage fréquent des voitures, on trouve souvent des clous très cassants et dont la texture est cristalline. On produit en quelques heures un changement semblable dans des barres de fer que l'on maintient à une température rouge dans un four à recuire, et qu'on laisse refroidir sans les marteler.

Ces propriétés sont d'une grande importance pour l'art des constructions : la pratique a démontré que l'on ne doit pas dépasser la charge de 12 kilogrammes par millimètre carré de section pour les fers d'échantillon moyen, et celle de 20 kilogrammes pour le bon fil de fer non recuit.

La densité du fer ordinaire est 7,7; elle devient 7,9 par le martelage.

Le fer entre en fusion à une température que l'on évalue à 1500° du thermomètre à air. Il possède une propriété dont les arts tirent un grand parti : il se ramollit à une température qui est bien inférieure à son point de fusion; dans cet état, on peut lui donner, par le martelage, toutes les formes qu'exige l'industrie. Il se soude à lui-même sans l'intermédiaire d'un autre métal, et la partie soudée est aussi solide que le reste de la barre dont on ne peut plus la distinguer.

Le fer est éminemment magnétique; il partage cette propriété avec le nickel et le cobalt. Le manganèse, qui a été considéré comme faiblement magnétique, n'agit sur l'aiguille aimantée que lorsqu'il contient des traces de fer.

Le fer pur, que l'on nomme *fer doux*, est attiré par l'aimant: il se comporte comme un aimant lorsqu'il est en contact avec un aimant, ou qu'il se trouve à une très petite distance de ce dernier corps; mais il perd immédiatement cette propriété lorsqu'il n'est plus sous l'influence de l'aimant. Les fers carburés, tels que l'acier et la fonte, ne perdent pas leurs propriétés magnétiques, lorsque l'action de l'aimant a cessé. A la température du rouge blanc, le fer n'a plus d'action sur l'aiguille aimantée.

Le fer peut se conserver indéfiniment à la température ordinaire dans l'air et l'oxygène secs : chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se recouvre d'une pellicule très mince d'oxyde qui présente, à mesure qu'elle augmente d'épaisseur, le phénomène des anneaux colorés; les diverses couleurs apparaissent dans le même ordre et aux mêmes températures pour le fer et pour l'acier. Au rouge, le fer s'oxyde rapidement et produit de l'*oxyde des battitures*. A la chaleur blanche, le fer brûle en

lançant des étincelles. Si l'on introduit dans un flacon contenant de l'oxygène du fer préalablement chauffé, il brûle dans ce gaz avec éclat. Lorsqu'on présente à la tuyère d'un soufflet un morceau de fer chauffé au blanc, il brûle avec la même intensité que dans l'oxygène. La combustion du fer est également très rapide, lorsqu'on fait tourner rapidement dans l'air une tige de fer chauffée au rouge et attachée à un fil métallique. On doit donc, lorsqu'on travaille le fer, le préserver autant que possible de l'action de l'air. On le recouvre, dans ce but, d'une couche de sable fin qui forme avec l'oxyde de fer un silicate fusible, et qui préserve le métal de l'action de l'oxygène.

Tout le monde sait qu'en frappant vivement un morceau de fer avec un corps dur, comme le silex, on en fait jaillir des étincelles, qui peuvent ensuite enflammer des matières très combustibles comme l'amadou. Ce phénomène est dû à une combustion du fer ; en battant le briquet au-dessus d'une feuille de papier, on reconnaît que chaque fragment de métal porté à une température élevée par le choc se change en peroxyde de fer ou en oxydes intermédiaires, qui restent adhérents au papier sous forme de petits grains bruns ou noirs.

Le fer exposé à l'air humide se recouvre d'une couche d'oxyde de fer hydraté, qui porte le nom de *rouille*. Dès qu'il s'est produit à la surface du fer une tache de rouille, le métal s'oxyde avec rapidité : on peut expliquer ce fait en admettant qu'il se forme un élément de pile, dont la rouille est le pôle négatif, et le fer le pôle positif ; le faible courant électrique ainsi produit décompose l'eau dont la rouille est imbibée, et le fer s'oxyde complétement. L'oxydation du fer est accélérée par la présence de l'acide carbonique qui se trouve dans l'air. La rouille contient ordinairement de l'ammoniaque. On préserve le fer de l'oxydation en le recouvrant d'une couche d'un corps gras ou d'un vernis. On peut aussi empêcher le fer de s'oxyder en le maintenant plongé dans une eau qui contient des alcalis ou des sels alcalins en dissolution, tels que la potasse, la soude, la chaux, les carbonates alcalins, le borax, etc. Le fer poli conserve son éclat dans une eau qui contient 1/500 de son poids de carbonate de potasse ou de carbonate de soude.

Le fer recouvert de zinc est préservé de la rouille : on dit dans ce cas qu'il est *galvanisé*.

Lorsque le fer est chauffé au rouge, il décompose la vapeur d'eau, et donne naissance à des cristaux noirs et brillants d'oxyde de fer magnétique : $3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + H^4$. Cette réaction a été décrite à propos de la préparation de l'hydrogène.

Quand on fait agir sur le fer de l'acide azotique étendu et froid, il arrive souvent que le métal entre en dissolution sans dégager d'hydrogène ; ce gaz se combine avec l'azote de l'acide azotique, et forme de l'azotate d'ammoniaque, tandis que le bi-oxyde d'azote produit par la

désoxydation partielle de l'acide azotique se combine avec le sel de protoxyde de fer et colore la liqueur en brun.

Si l'acide azotique est moyennement concentré, il oxyde le fer avec beaucoup d'énergie, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et produit de l'azotate de sesqui-oxyde de fer.

Le fer, mis en contact avec de l'acide azotique fumant, et contenant de l'acide azoteux en dissolution, n'est plus attaqué, même quand on enlève l'acide fumant et qu'on le remplace par de l'acide ordinaire : on dit alors qu'il est devenu *passif;* mais le fer passif se dissout avec vivacité quand on élève la température, ou qu'on touche le métal avec une tige de cuivre qu'on retire immédiatement. On admet ainsi deux états particuliers dans le fer : l'un, *actif*, dans lequel le métal est attaquable par les acides ; l'autre, *passif*, dans lequel le fer est devenu inattaquable par les acides. (M. Schœnbein.)

On a pu faire un élément de pile avec le fer passif fonctionnant comme corps électro-négatif, et le fer actif fonctionnant comme corps électro-positif. (M. Poggendorff.)

L'acide sulfurique agit de deux manières différentes sur le fer : lorsqu'il est concentré, et qu'on élève la température, il forme du sulfate de fer et de l'acide sulfureux : $2(SO^3,HO) + Fe = 2HO + FeO,SO^3 + SO^2$ ; s'il est étendu, il détermine la décomposition de l'eau, et produit un dégagement d'hydrogène : $SO^3,HO+Fe=FeO,SO^3+H$.

L'acide chlorhydrique, à l'état gazeux ou en dissolution dans l'eau, produit toujours avec le fer du protochlorure de fer : $Fe + HCl = FeCl + H$.

Lorsqu'on fait arriver de l'acide carbonique dans un flacon renfermant de l'eau privée d'air et de la tournure de fer, l'eau est décomposée : il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du carbonate de protoxyde de fer qui reste en dissolution, mais qui se précipite quand on chasse l'excès d'acide carbonique par l'action de la chaleur. (M. Golfier-Besseyre.)

---

## COMBINAISONS DU FER AVEC L'OXYGÈNE.

Le fer se combine avec l'oxygène dans les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Protoxyde. . . . . | $FeO$ ; |
| Oxyde magnétique. . . . . | $Fe^3O^4 = FeO,Fe^2O^3$ ; |
| Sesqui-oxyde ou peroxyde. | $Fe^2O^3$ ; |
| Oxyde des battitures. . . . | $4FeO,Fe^2O^3$ ; $6FeO,Fe^2O^3$ ; |
| Acide ferrique . . . . . | $FeO^3$. |

On a signalé en outre l'existence d'un sous-oxyde de fer représenté par la formule $Fe^4O$. (M. Marchand.)

**PROTOXYDE DE FER.** FeO.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fe | 350,00 | | 77,78 |
| O | 100,00 | | 22,22 |
| | 450,00 | | 100,00 |

Le protoxyde de fer est la base des sels de fer au minimum. Il existe dans la nature en combinaison avec un grand nombre d'acides; uni au sesqui-oxyde de fer, il constitue l'oxyde de fer magnétique ; on ne le rencontre jamais à l'état isolé.

On n'a pas réussi jusqu'à présent à préparer le protoxyde de fer anhydre. Cet oxyde se précipite à l'état d'hydrate lorsqu'on traite un sel de protoxyde de fer par la potasse ou la soude : il est dans ce cas d'un blanc légèrement verdâtre; exposé à l'air, il absorbe rapidement l'oxygène, passe d'abord à l'état d'hydrate d'oxyde magnétique qui est coloré en vert et forme ensuite de l'hydrate de sesqui-oxyde de fer dont la couleur est jaune. Il est soluble dans l'ammoniaque ; cette dissolution exposée à l'air laisse déposer du peroxyde de fer.

L'hydrate de protoxyde de fer que l'on fait bouillir dans une liqueur alcaline devient noir, l'eau est décomposée et de l'hydrogène se dégage ; le protoxyde de fer passe alors en partie à l'état d'oxyde magnétique. Une transformation semblable a lieu lorsqu'on dessèche l'hydrate de protoxyde de fer.

Le protoxyde de fer est une base énergique qui souvent sature les acides les plus forts.

Cet oxyde prend naissance lorsque le fer se dissout à l'abri de l'air dans les acides sulfurique, chlorhydrique; on reconnaît que pour 1 équivalent de fer représenté par 350, il se dégage 1 équivalent d'hydrogène 12,5.

Le protoxyde de fer est donc formé de 1 équivalent de métal=350, et de 1 équivalent d'oxygène = 100. Quoiqu'il n'ait pas été isolé, on ne conserve aucun doute sur sa composition.

---

**SESQUI-OXYDE OU PEROXYDE DE FER.** $Fe^2O^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Fe^2$ | 700,00 | | 70,00 |
| $O^3$ | 300,00 | | 30,00 |
| | 1000,00 | | 100,00 |

Le peroxyde de fer est désigné souvent sous les noms de *rouge d'Angleterre*, *safran de mars astringent*, *safran apéritif*.

Cet oxyde se trouve en abondance dans la nature : on peut l'obtenir

artificiellement par plusieurs méthodes ; sa couleur et quelques-unes de ses autres propriétés varient avec son mode de préparation.

Le sulfate de protoxyde de fer soumis à la calcination laisse pour résidu un oxyde pulvérulent d'un beau rouge, qui porte le nom de *colcothar :* $2(FeO,SO^3) = SO^3 + SO^2 + Fe^2O^3$. Le colcothar est souvent employé en peinture à cause de sa belle couleur rouge.

Le sulfate de protoxyde de fer calciné au rouge vif avec trois fois son poids de sel marin donne un oxyde cristallisé en belles paillettes d'un violet foncé, presque noires, semblables aux cristaux d'oxyde de fer que l'on trouve dans les cratères des volcans. Le sel marin se volatilise et n'agit que mécaniquement dans cette préparation.

L'azotate de peroxyde de fer, soumis à la calcination, laisse un résidu d'oxyde de fer qui est presque noir.

Dans ces différents états, le peroxyde de fer présente toujours la même composition.

Le peroxyde de fer n'est pas magnétique ; lorsqu'on le chauffe au rouge blanc, il dégage de l'oxygène et se transforme en oxyde magnétique : on comprend, d'après cela, qu'il ne se forme jamais de peroxyde de fer, lorsque le fer brûle dans l'oxygène, puisque à la température produite par cette combustion, l'oxyde magnétique est le seul oxyde de fer qui puisse exister.

Le peroxyde de fer calciné au rouge ne se dissout plus que très lentement dans les acides ; pendant cette calcination il dégage de la lumière et éprouve un changement moléculaire. La chaleur spécifique de l'oxyde de fer calciné est moindre que celle de l'oxyde avant la calcination. (M. Regnault.)

Le peroxyde de fer est réduit par l'hydrogène à une température peu élevée et donne ainsi du fer pur.

D'après les principes posés par Gay-Lussac, qui ont été développés à l'article *Généralités sur les oxydes*, le sesqui-oxyde de fer doit avoir moins d'affinité pour les acides que le protoxyde de fer : aussi reconnaît-on qu'il ne sature pas les acides énergiques et qu'il peut être déplacé de ses combinaisons salines par l'hydrate de protoxyde de fer.

On obtient le peroxyde de fer hydraté, soit en exposant à l'air de la tournure de fer humide, soit en précipitant par un alcali un sel de fer au maximum. Dans ce dernier cas, l'hydrate retient toujours une certaine quantité d'alcali, quand on opère avec la potasse ou la soude. L'hydrate ainsi préparé est jaune ; il a pour formule $(Fe^2O^3)^2,3HO$. On trouve dans la nature un hydrate de sesqui-oxyde de fer qui a pour composition : $Fe^2O^3,HO$.

L'hydrate de peroxyde de fer, chauffé pendant plusieurs jours à 160 ou 180° avec une dissolution de chlorure de calcium ou de sodium, ou même avec de l'eau pure, se déshydrate complétement ; on obtient ainsi une

poudre rouge très divisée, peu soluble dans l'acide azotique. Cette expérience permet d'expliquer la formation du peroxyde de fer anhydre et pulvérulent qu'on trouve dans des terrains d'origine aqueuse. (M. de Sénarmont.)

L'oxyde de fer soumis à la calcination devient très dur : celui que l'on trouve dans la nature en masses compactes présente souvent une grande dureté; après l'avoir poli, on l'emploie sous le nom d'*hématite* pour brunir l'or ou l'argent. Le colcothar sert à polir les glaces et plusieurs métaux.

Le peroxyde de fer se dissout dans les flux tels que le verre, le borax, et forme, suivant sa proportion, des verres qui sont à peine colorés ou qui présentent une teinte jaune ou rouge.

Le protoxyde de fer et l'oxyde magnétique donnent au contraire aux flux une couleur verte très foncée. On conçoit donc que pour décolorer le verre, on transforme le protoxyde de fer et l'oxyde magnétique en sesqui-oxyde de fer qui colore beaucoup moins; cette oxydation se fait au moyen du peroxyde de manganèse.

On détermine facilement la composition du peroxyde de fer en dissolvant dans de l'acide azotique un poids connu de fer pur. L'azotate de fer ainsi produit est calciné au rouge et laisse un résidu de peroxyde de fer que l'on pèse : l'augmentation de poids que le fer a éprouvée en passant à l'état de sesqui-oxyde représente la quantité d'oxygène contenue dans cet oxyde. On trouve ainsi que le peroxyde de fer contient 2 équivalents de fer = 700, et 3 équivalents d'oxygène = 300. Sa formule est $Fe^2O^3$. On arrive au même résultat par une méthode inverse, qui consiste à réduire par l'hydrogène un poids connu de sesqui-oxyde de fer, et à déterminer la quantité d'eau qui se produit et le poids du résidu qui est du fer pur (1).

## FERRITES DE POTASSE ET DE SOUDE.

Le sesqui-oxyde de fer paraît se comporter comme un acide en présence des bases énergiques, comme la potasse et la soude. Il peut, sous l'influence de la chaleur, chasser l'acide carbonique des carbonates alcalins. On obtient facilement des combinaisons formées par le sesqui-oxyde de fer avec la potasse ou la soude, en calcinant au contact de l'air les oxalates doubles de peroxyde de fer et de potasse ou de soude : il se forme un composé de potasse et de sesqui-oxyde de fer d'un jaune verdâtre, qui se décompose au contact de l'eau et donne de l'oxyde de fer. (M. Mitscherlich.)

On peut également produire une combinaison de sesqui-oxyde de fer

(1) Comme le peroxyde de fer constitue le principal minerai de fer, tout ce qui est relatif à son état naturel sera examiné à l'article *Minerais de fer*.

et de potasse en chauffant au rouge un mélange de 1 partie de fer et 2 parties de nitre. (Fremy.)

Le peroxyde de fer récemment précipité se dissout en très petite quantité dans une dissolution concentrée de potasse caustique. (M. Wœhler.)

### FERRITE DE CHAUX. $4CaO,Fe^2O^3$.

Le sesqui-oxyde de fer se combine avec la chaux et forme ainsi un composé représenté par $(CaO)^4,Fe^2O^3$. Le *ferrite de chaux* est une poudre légère, amorphe, insoluble dans l'eau, d'une blancheur parfaite, bien qu'elle contienne 42 pour 100 d'oxyde de fer. Ce composé n'est pas altéré quand on le fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique; mais il est décomposé par les acides, même les plus faibles, qui se combinent avec la chaux et l'oxyde de fer. L'acide carbonique et les carbonates alcalins transforment le ferrite de chaux en un mélange de sesqui-oxyde de fer et de carbonate de chaux ; cette décomposition s'opère assez rapidement au contact de l'air. L'eau pure ou l'eau sucrée n'enlèvent aucune trace de chaux au ferrite de chaux.

On obtient le ferrite de chaux en versant un excès de potasse dans une dissolution contenant du perchlorure de fer et du chlorure de calcium mélangés dans la proportion de 1 équivalent du premier pour 4 équivalents du second. Il se forme un précipité qui présente d'abord une couleur chamois, car une partie du peroxyde de fer s'est précipitée sans s'unir à la chaux ; mais au bout de quelque temps la combinaison s'effectue complétement et le précipité devient parfaitement blanc, pourvu toutefois qu'on le préserve de l'action de l'acide carbonique qui le décomposerait. Lorsqu'on fait bouillir la liqueur, le précipité devient immédiatement blanc. (Pelouze.)

### FERRITE DE ZINC. $ZnO,Fe^2O^3$.

Le ferrite de zinc se présente sous la forme de petits cristaux noirs très brillants qui sont des octaèdres réguliers. Sa poussière est d'un brun foncé. L'acide chlorhydrique étendu et froid ne l'attaque pas sensiblement; mais le même acide concentré et bouillant le dissout complétement.

On obtient le ferrite de zinc en maintenant au rouge blanc pendant plusieurs jours un mélange de 1 partie de peroxyde de fer, 2 parties d'oxyde de zinc et 2 parties d'acide borique. La masse est mise en digestion avec de l'acide chlorhydrique étendu et froid qui dissout le borate de zinc et laisse déposer un sable noir et cristallin qui est du ferrite de zinc pur.

Le minéral connu sous le nom de *franklinite* présente les mêmes pro-

priétés physiques que le ferrite de zinc ; il contient une certaine quantité de manganèse. On peut le considérer comme un mélange de ferrite de zinc et de ferrite de protoxyde de manganèse. (EBELMEN.)

---

### OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE. $Fe^3O^4$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Fe^3$ | 1050,00 | | 72,41 |
| $O^4$ | 400,00 | | 27,59 |
| | 1450,00 | | 100,00 |

On peut obtenir cet oxyde en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer porté au rouge, ou en chauffant dans un creuset un mélange de protochlorure de fer et de carbonate de soude. (MM. Liebig et Wœhler.)

Le protoxyde de fer hydraté, soumis à l'action de l'eau bouillante, dégage de l'hydrogène et se transforme en oxyde magnétique.

On prépare l'hydrate d'oxyde magnétique en précipitant par l'ammoniaque un mélange à équivalents égaux de sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer. Il est indispensable de verser le mélange des sels de fer dans l'ammoniaque ; car en faisant le contraire, comme il existe une différence entre l'affinité du protoxyde de fer et celle du peroxyde pour les acides, le sel de fer au maximum serait complétement précipité avant que le sel au minimum commençât à se décomposer : on aurait alors un mélange et non une combinaison des deux oxydes.

L'hydrate d'oxyde magnétique est d'un vert très foncé : quand on le soumet à la dessiccation, il se réduit en une poudre noire. A l'état hydraté, il est magnétique comme à l'état anhydre (M. Abich).

L'oxyde magnétique est considéré généralement comme une combinaison de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer ; il correspond à l'oxyde rouge de manganèse, $MnO,Mn^2O^3$. On connaît du reste plusieurs autres oxydes doubles qui correspondent à l'oxyde de fer magnétique, et qui sont formés par la combinaison d'un protoxyde et d'un sesqui-oxyde.

#### État naturel.

L'*aimant naturel*, ou oxyde de fer magnétique, constitue des dépôts plus ou moins considérables dans les terrains anciens, et ne se présente pas dans les terrains de sédiment. Il est ordinairement en masses compactes et forme quelquefois des montagnes entières, comme à Taberg, en Suède. Son aspect est métallique ; il est très magnétique et souvent même magnétipolaire ; on le trouve cristallisé en octaèdres réguliers. Sa densité est 5,09.

Cet oxyde constitue un excellent minerai de fer, qui fait la principale richesse de la Suède et de la Norwége ; le fer qu'on en extrait est presque toujours pur.

### OXYDE DE FER DES BATTITURES.

$4FeO,Fe^2O^3$ (M. Berthier).
$6FeO,Fe^2O^3$ (M. Mosander).

Lorsqu'on frappe avec un marteau un morceau de fer que l'on a fait rougir pendant un certain temps, on en détache un oxyde noirâtre qui porte le nom de *battitures de fer ;* cet oxyde, de même que l'oxyde magnétique, est formé par la combinaison du sesqui-oxyde de fer avec le protoxyde. L'oxyde des battitures, préparé dans des circonstances différentes, n'a pas présenté à l'analyse la même composition : on a trouvé que cet oxyde peut être représenté par 1 équivalent de sesqui-oxyde de fer combiné avec 4 équivalents de protoxyde (M. Berthier) ou avec 6 équivalents de protoxyde (M. Mosander). Il est probable que la composition de l'oxyde des battitures varie avec la durée de l'oxydation et la place même où on le prend ; la partie qui est en contact avec le fer doit contenir moins d'oxygène que celle qui se trouve à la surface.

---

### ACIDE FERRIQUE. $FeO^3$. — FERRATES. $MO,FeO^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fe. . . . . | 350,00 | . . . . . | 53,84 |
| $O^3$ . . . . . | 300,00 | . . . . . | 46,16 |
| | 650,00 | | 100,00 |

On a cru pendant longtemps que le fer ne pouvait former que des oxydes basiques ; mais on a découvert récemment une combinaison de fer et d'oxygène qui est plus oxygénée que le sesqui-oxyde, et qui a été nommée *acide ferrique* (1).

L'acide ferrique n'est pas connu à l'état de liberté, il n'existe qu'en combinaison avec les bases et forme des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule $MO,FeO^3$.

Lorsqu'on cherche à isoler l'acide ferrique en traitant un ferrate par un acide, on le transforme en oxygène et en sesqui-oxyde de fer :

$$2FeO^3 = Fe^2O^3 + O^3.$$

C'est en déterminant la quantité de sesqui-oxyde de fer qui se dépose, et d'oxygène qui se dégage lorsqu'on traite un ferrate par un acide, que l'on a pu fixer la composition de l'acide ferrique.

Le ferrate de potasse s'obtient par voie sèche ou par voie humide :

1° En chauffant au rouge blanc du fer avec du nitre. On peut aussi calciner 1 partie de peroxyde de fer avec 4 parties de nitre.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques.*

2° En calcinant un mélange de fer et de peroxyde de potassium.

3° En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution très concentrée de potasse qui tient en suspension du peroxyde de fer hydraté :

$$3Cl + 5KO + Fe^2O^3 = 3KCl + 2(KO,FeO^3).$$

Pour préparer le ferrate de potasse par cette dernière méthode, on introduit 1 partie d'hydrate de peroxyde de fer récemment précipité dans un flacon qui contient une dissolution de 30 parties de potasse caustique dans 50 parties d'eau, et l'on y fait passer un courant de chlore : il faut avoir soin de maintenir dans la liqueur un grand excès d'alcali, et d'y ajouter à plusieurs reprises des fragments de potasse. Le ferrate de potasse, qui est insoluble dans un excès de potasse, se précipite au bout de quelque temps sous la forme d'une poudre noire, que l'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie : l'opération n'est terminée que lorsqu'on s'est assuré que le précipité ne contient plus de peroxyde de fer et qu'il se dissout entièrement dans l'eau en la colorant en rose.

Le ferrate de potasse est très soluble dans l'eau ; sa dissolution est d'un beau rouge. Un excès d'alcali le précipite, sans l'altérer, sous la forme de flocons noirs.

Ce sel est d'une grande instabilité; il est décomposé en potasse, en sesqui-oxyde de fer et en oxygène, par une simple évaporation dans le vide, par une légère chaleur, par la présence des corps divisés ou des matières organiques, par l'action des acides, même les plus faibles. Les alcalis et les hypochlorites donnent de la fixité au ferrate de potasse.

Le ferrate de soude est soluble dans l'eau et présente de l'analogie avec le ferrate de potasse.

On ne connaît pas de combinaison d'acide ferrique et d'ammoniaque ; les ferrates solubles sont décomposés par l'ammoniaque ; il se dégage de l'azote, et l'hydrogène de l'ammoniaque transforme l'acide ferrique en sesqui-oxyde de fer : $2(KO,FeO^3) + AzH^3 = Az + Fe^2O^3 + 2KO + 3HO$.

On peut obtenir par double décomposition des ferrates de baryte, de strontiane, de chaux, etc. Ces sels sont insolubles et colorés en rouge vif.

Les propriétés de l'acide ferrique et des ferrates présentent donc beaucoup d'analogie avec celles de l'acide manganique et des manganates, et la découverte de l'acide ferrique vient établir un rapprochement de plus entre le fer et le manganèse.

---

## AZOTURE DE FER.

Le fer, chauffé au rouge sombre dans un tube de porcelaine et soumis pendant plusieurs heures à l'action d'un courant de gaz ammoniac,

devient blanc, cassant, peu altérable à l'air. Il éprouve alors une augmentation de poids qui peut s'élever jusqu'à 12 pour 100 de son propre poids (M. Despretz). On admet généralement qu'il se forme dans cette réaction un azoture de fer ; mais la composition de ce corps n'a pas encore été déterminée ; quelques chimistes supposent même que ce composé renferme de l'hydrogène.

L'azoture de fer se dissout dans les acides faibles, en produisant des sels ammoniacaux et en dégageant de l'hydrogène et de l'azote. Une température blanche le décompose et en sépare de l'azote.

L'azoture de fer prend encore naissance lorsqu'on soumet l'oxyde de fer à l'action du gaz ammoniac. Ce corps se forme également, mais en faible proportion, quand on fait passer sur le fer chauffé au rouge un courant d'azote.

### CARBURES DE FER.

Le seul carbure de fer à proportions définies que l'on connaisse, est celui qui se forme lorsqu'on calcine au rouge le cyanoferrure de potassium : ce sel dégage de l'azote et donne comme produit fixe un mélange de carbure de fer $C^2Fe$, et de cyanure de potassium :

$$K^2Cy^3Fe = 2KCy + C^2Fe + Az.$$

En traitant par l'eau le produit de la calcination, le cyanure se dissout et le carbure de fer reste sous la forme d'une poudre noire. Ce corps est considéré par quelques chimistes comme un simple mélange de charbon et de fer ; il est insoluble dans l'eau, s'enflamme à l'air avec une grande facilité, et se transforme ainsi en peroxyde de fer et en acide carbonique : $2C^2Fe + O^7 = 2CO^2 + Fe^2O^3$.

Nous ne ferons que signaler ici les carbures de fer qui portent les noms de *fontes* et d'*aciers ;* leurs propriétés seront examinées avec détail en traitant de la métallurgie du fer.

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE FER.

Avant de donner les caractères des sels de fer au minimum, nous dirons comment on peut obtenir ces composés dans un état de pureté absolue.

Le meilleur procédé pour préparer un sel de fer au minimum pur consiste à introduire du fil de fer dans un flacon fermé par un bouchon percé, dans lequel s'engage un tube de verre effilé ; on verse dans le flacon de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de laisser le fer en excès ; il se forme alors du sulfate de protoxyde de fer et il se dégage de l'hydrogène :

$$Fe + SO^3,HO = FeO.SO^3 + H.$$

Il faut remplir presque entièrement le flacon d'eau acidulée, et, lorsqu'on emploie une certaine quantité de la dissolution, avoir soin de la remplacer par de l'eau distillée et bouillie ; sans ces précautions, le sel absorberait de l'oxygène et serait mélangé à du sulfate de peroxyde de fer qui compliquerait les réactions. Du reste, lorsque le sulfate de protoxyde de fer s'est peroxydé, on le ramène facilement au minimum en faisant passer dans la dissolution un excès d'hydrogène sulfuré ; on filtre pour séparer le dépôt de soufre qui s'est formé, et l'on chasse l'excès de gaz par l'ébullition.

Les sels de protoxyde de fer ont une saveur astringente et métallique. Lorsqu'ils sont hydratés, leur couleur est en général verdâtre, comme celle de leurs dissolutions ; mais ils deviennent presque blancs quand on les déshydrate par l'action de la chaleur.

Ils ont une grande tendance à s'oxyder à l'air, et leurs dissolutions laissent déposer un précipité ocreux qui consiste en sels basiques de peroxyde de fer. Ils se comportent de la manière suivante avec les différents réactifs :

*Potasse.* — Précipité blanc verdâtre, insoluble dans un excès de réactif, se transformant à l'air, d'abord en hydrate vert d'oxyde magnétique, et ensuite en hydrate jaune de sesqui-oxyde de fer.

*Soude.* — Même réaction.

*Ammoniaque.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque. La liqueur exposée à l'air se trouble et laisse déposer un précipité jaune de peroxyde de fer. La présence du chlorhydrate d'ammoniaque empêche la liqueur d'être précipitée.

*Carbonates alcalins, phosphates alcalins.* — Précipité blanc verdissant à l'air.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité blanc, devenant bleu à l'air au bout de quelque temps, et immédiatement sous l'influence du chlore.

*Cyanoferride de potassium.* — Précipité bleu.

*Tannin.* — Pas de précipité; la liqueur exposée à l'air devient d'un bleu noirâtre.

*Chlorure d'or.* — Précipité d'or métallique.

*Acide azotique.* — Coloration brune, surtout à l'aide de la chaleur ; le sel se transforme en sel au maximum.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité, si l'acide est énergique ; en présence des acétates alcalins, il se forme un précipité noir de sulfure de fer.

*Permanganate de potasse.* — La dissolution de ce sel se décolore instantanément et le sel de protoxyde de fer se transforme en sel de fer au maximum.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir de sulfure de fer, insoluble dans un excès de réactif.

*Acide oxalique.* — Précipité jaune ne se formant qu'à la longue, et soluble dans l'acide chlorhydrique.

*Succinate, benzoate d'ammoniaque.* — Pas de précipité.

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUI-OXYDE DE FER.

Les sels neutres de sesqui-oxyde de fer sont d'une couleur jaune, qui devient plus foncée quand la proportion de base augmente. Leur dissolution rougit toujours la teinture de tournesol. Ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité brun d'hydrate de sesqui-oxyde de fer, insoluble dans un excès de réactif.

*Soude, ammoniaque.* — Même réaction.

*Carbonates, bicarbonates alcalins.* — Précipité d'hydrate de sesqui-oxyde de fer, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité de bleu de Prusse.

*Cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité, légère coloration en brun verdâtre.

*Sulfocyanure de potassium.* — Coloration d'un rouge intense. Ce réactif permet de découvrir les plus faibles traces d'un sel de fer au maximum.

*Tannin.* — Précipité noir bleu (encre).

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir. Si la quantité de sel de fer est très faible et si le sulfhydrate est employé en excès, la liqueur se colore d'abord en vert et laisse déposer le sulfure de fer au bout de quelque temps.

*Acide sulfhydrique.* — Précipité blanc laiteux de soufre; le sel est ramené au minimum et la liqueur devient acide :

$$Fe^2O^3,3SO^3 + HS = 2(FeO,SO^3) + SO^3,HO + S.$$

*Acide oxalique.* — Pas de précipité ; la liqueur se colore en rouge.

*Succinate, benzoate d'ammoniaque.* — Précipité brun.

La présence des matières organiques, telles que l'albumine, l'acide tartrique, empêche souvent la précipitation des sels de fer par les différents réactifs et même par le sulfhydrate d'ammoniaque ; pour reconnaître dans ce cas la présence du fer, on détruit les matières organiques par une calcination au contact de l'air, et l'on redissout dans l'acide chlorhydrique le résidu qui consiste en oxyde de fer.

Le fer se dose toujours dans les analyses à l'état de sesqui-oxyde ; on le précipite de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le peroxyde de fer peut être aussi précipité complétement par la potasse, mais il retient

alors une certaine quantité d'alcali : quand on s'est servi de la potasse pour isoler le peroxyde de fer, il est indispensable de redissoudre cet oxyde dans l'acide chlorhydrique, et de le précipiter de nouveau par l'ammoniaque.

---

## CHLORURES DE FER.

On connaît deux chlorures de fer qui correspondent par leur composition au protoxyde et au sesqui-oxyde.

### PROTOCHLORURE DE FER. FeCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fe. . . . . | 350,00 | . . . . . | 44,12 |
| Cl. . . . . | 443,20 | . . . . . | 55,88 |
| | 793,20 | | 100,00 |

Ce corps est solide, volatil, légèrement jaunâtre, très soluble dans l'eau, également soluble dans l'alcool. Il est réduit par l'hydrogène sous l'influence de la chaleur, et forme de l'acide chlorhydrique et du fer pur cristallisé en cubes (M. Péligot).

Le protochlorure de fer absorbe le gaz ammoniac et produit ainsi une combinaison blanche et pulvérulente qui abandonne, quand on la chauffe, l'ammoniaque qu'elle contient.

#### Préparation.

Le protochlorure de fer s'obtient par voie humide, en dissolvant le fer dans l'acide chlorhydrique. La liqueur, légèrement acide, étant soumise à l'évaporation, laisse déposer des cristaux verdâtres qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique, et contiennent 4 équivalents d'eau (FeCl,4HO).

Le protochlorure de fer anhydre se prépare en faisant passer de l'acide chlorhydrique sur du fer porté au rouge ; ce corps se volatilise sous la forme de petites paillettes blanches cubiques.

Le protochlorure de fer se combine avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce dernier sel double est décomposé quand on fait bouillir sa dissolution avec du zinc ; il se dépose du fer métallique sur le zinc et sur les métaux qu'on met en contact avec lui. La réaction devient plus facile quand la dissolution contient du sulfate double d'ammoniaque et de protoxyde de fer. On a utilisé cette propriété pour obtenir des dépôts cohérents de fer sur différents métaux. (M. Bœttger.)

---

### SESQUICHLORURE DE FER. $Fe^2Cl^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Fe^2$ | 700,00 | | 34,57 |
| $Cl^3$ | 1329,60 | | 65,43 |
| | 2029,60 | | 100,00 |

Ce composé correspond au sesqui-oxyde de fer ; il est solide, volatil ; il se dissout très facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther ; quand la dissolution du perchlorure de fer dans l'éther est exposée à la radiation solaire, elle se décolore et laisse précipiter du protochlorure de fer.

Le sesquichlorure de fer obtenu par voie sèche se présente sous la forme de belles lames violacées, qui attirent rapidement l'humidité de l'air ; sa dissolution aqueuse est brune.

Lorsqu'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge du sesquichlorure de fer et de la vapeur d'eau, ces deux corps se décomposent mutuellement, et forment de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de fer : cet oxyde se dépose en paillettes miroitantes, qui ressemblent au *fer spéculaire* ou sesqui-oxyde de fer cristallisé, que l'on trouve dans les cratères des volcans et qui peut-être s'est formé par une réaction semblable : $Fe^2Cl^3+3HO = 3HCl+Fe^2O^3$. (Gay-Lussac.)

#### Préparation.

On prépare le sesquichlorure de fer par voie sèche en faisant passer du chlore sec et en excès sur du fer porté au rouge.

L'expérience se fait ordinairement dans un tube de porcelaine ; lorsque le chlore ne se dégage pas avec rapidité, on obtient un mélange de protochlorure et de sesquichlorure de fer.

On produit le sesquichlorure de fer par voie humide, en dissolvant le sesqui-oxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, en faisant bouillir du protochlorure de fer avec de l'acide azotique ou en traitant le fer par l'eau régale ; il se dépose par l'évaporation des lames rhomboédriques d'un beau jaune, qui contiennent 6 équivalents d'eau. (M. Wittstein.)

La dissolution du sesquichlorure de fer, abandonnée à elle-même, laisse précipiter sous la forme d'une poudre brune un oxychlorure qui a pour formule $Fe^2Cl^3,(Fe^2O^3)^6,9HO$.

On forme encore un oxychlorure de fer, $Fe^2Cl^3,(Fe^2O^3)^3,HO$, en calcinant légèrement le sesquichlorure de fer hydraté.

Le sesquichlorure de fer se combine avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, et donne ainsi de beaux cristaux colorés en rouge, qui ont pour formules :

$$(KCl)^2,Fe^2Cl^3,2HO\,;$$
$$(AzH^3,HCl)^2,Fe^2Cl^3,2HO.$$ (M. Fritzsche.)

### BROMURES DE FER.

Il existe deux bromures de fer qui correspondent aux chlorures, et qui ont pour formules : $FeBr$ — $Fe^2Br^3$.

On obtient ces deux corps dans les mêmes circonstances que les chlorures, en remplaçant le chlore par le brôme.

### IODURES DE FER.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fe | 350,00 | | 18,08 |
| I | 1586,00 | | 81,92 |
| | 1936,00 | | 100,00 |

Le proto-iodure de fer $FeI$ correspond au protochlorure ; on l'obtient en chauffant avec de l'eau un mélange d'iode et de limaille de fer.

Ce corps est soluble dans l'eau, qui le laisse déposer, par l'évaporation, en cristaux verdâtres contenant 4 équivalents d'eau. Traité par un carbonate alcalin, il donne des iodures alcalins et peut servir ainsi à la préparation de ces composés. Il est employé en pharmacie.

Le sesqui-iodure de fer $Fe^2I^3$ est soluble dans l'eau ; sa dissolution est brune. On le prépare en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxyde de fer dans l'acide iodhydrique ou en traitant de la limaille de fer par un excès d'iode.

### FLUORURES DE FER.

Il existe un protofluorure de fer $FeFl$. Ce corps est peu soluble dans l'eau et s'obtient en dissolvant le fer dans l'acide fluorhydrique.

Le sesquifluorure de fer $Fe^2Fl^3$ se prépare en dissolvant le sesqui-oxyde de fer dans l'acide fluorhydrique ; il est cristallin, jaunâtre, et se dissout lentement dans l'eau.

---

## CYANURES DE FER.

Les cyanures de fer correspondent aux oxydes de fer ; ils sont représentés par les formules suivantes :

| | |
|---|---|
| Protocyanure | $FeCy$. |
| Sesquicyanure | $Fe^2Cy^3$. |
| Cyanure magnétique | $Fe^3Cy^4 = FeCy,Fe^2Cy^3$. |

On connaît encore d'autres cyanures de fer qui peuvent être considérés comme des combinaisons de protocyanure et de sesquicyanure. Ainsi le *bleu de Prusse* a pour formule $Fe^7Cy^9,9HO = (FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2,9HO$.

### PROTOCYANURE DE FER. FeCy.

| | | |
|---|---|---|
| Fe | 350,00 | 51,97 |
| Cy | 325,00 | 48,03 |
| | 675,00 | 100,00 |

Le protocyanure de fer est jaune, insoluble dans l'eau ; il s'altère très rapidement et bleuit au contact de l'air. On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau qui tient en suspension du bleu de Prusse récemment précipité, ou encore en précipitant à l'abri de l'air un sel de fer au minimum par le cyanoferrure de potassium. Le protocyanure de fer se produit encore en soumettant à une calcination modérée le ferrocyanhydrate d'ammoniaque, le bleu de Prusse, ou bien le cyanure de fer magnétique; mais alors il n'est jamais pur.

### SESQUICYANURE DE FER. $Fe^2Cy^3$.

| | | |
|---|---|---|
| $Fe^2$ | 700,00 | 41,79 |
| $Cy^3$ | 975,00 | 58,21 |
| | 1675,00 | 100,00 |

Le sesquicyanure de fer est d'un brun jaunâtre, soluble dans l'eau. Le sesquicyanure de fer paraît exister sous une autre modification ; il est alors verdâtre et insoluble dans l'eau. (M. Posselt.)

Les propriétés de ce corps sont à peine connues.

### CYANURE DE FER MAGNÉTIQUE. $FeCy,Fe^2Cy^3,3HO$.

Ce composé correspond à l'oxyde de fer magnétique $FeO,Fe^2O^3$ ; il se prépare en faisant passer du chlore en excès dans une dissolution de cyanoferrure ou de cyanoferride de potassium. La liqueur, portée à l'ébullition, dégage du chlore et des composés cyanurés qui n'ont pas été examinés, et laisse précipiter une poudre d'un vert sale qu'on traite par l'acide chlorhydrique bouillant, pour lui enlever du bleu de Prusse et de l'oxyde de fer qu'elle contient. Un dernier lavage à l'eau pure et une dessiccation dans le vide laissent le cyanure magnétique à l'état de pureté.

Ce corps se présente sous la forme d'une poudre verte, sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau; les alcalis le transforment aisément en oxyde de fer intermédiaire, et en un mélange de cyanoferrure et de cyanoferride de potassium.

A la température de 180°, le cyanure de fer magnétique laisse dégager du cyanogène mêlé d'une petite quantité d'acide cyanhydrique et de vapeur d'eau, et donne un résidu de *bleu de Prusse.*

Sous l'influence de la lumière, il bleuit en perdant du cyanogène.

La cendre du cyanure de fer magnétique n'est pas alcaline ; ce composé ne retient donc pas de potassium. Si l'on expose cette cendre au contact de l'air, lorsqu'elle est à peine chaude, elle s'y enflamme avec la même vivacité que le fer pyrophorique. (Pelouze.)

---

## COMBINAISONS DES CYANURES DE FER AVEC LES AUTRES CYANURES.

Les cyanures alcalins se combinent facilement avec la plupart des autres cyanures, pour former un grand nombre de cyanures doubles que l'on peut comparer aux sulfures doubles (sulfosels), aux chlorures doubles (chlorosels), etc. Le cyanure de potassium dissout les cyanures de platine, de palladium, d'or, d'argent, de nickel, de zinc, de cuivre, et forme des composés, souvent cristallisables, dans lesquels les propriétés générales des métaux qui constituent ces cyanures peuvent être constatées facilement : ainsi les propriétés du cyanure double de potassium et d'argent participent à la fois de celles du cyanure de potassium et de celles du cyanure d'argent ; ce composé a une réaction alcaline, il est décomposable par les acides faibles, vénéneux, comme le cyanure de potassium, et précipitable par l'acide chlorhydrique et les chlorures, comme tous les sels d'argent solubles.

Les deux cyanures de fer $FeCy$ et $Fe^2Cy^3$, en se combinant avec les autres cyanures, forment des composés particuliers dans lesquels les propriétés caractéristiques des cyanures et des sels de fer se trouvent complétement masquées. On a été ainsi amené à considérer ces combinaisons comme sortant de la classe des cyanures doubles, dont ils ne présentent pas les caractères.

Les corps qui sont formés par la combinaison du protocyanure de fer avec les autres cyanures sont appelés *cyanoferrures :* traités par les acides en présence de l'eau, ils donnent un acide qui a reçu le nom d'*acide hydroferrocyanique.*

Les composés qui résultent de l'union du sesquicyanure de fer avec les autres cyanures sont nommés *cyanoferrides ;* lorsqu'on les décompose par un acide hydraté, ils produisent un acide que l'on appelle *acide hydroferricyanique.*

Les cyanures de manganèse, de cobalt, forment, avec les autres cyanures, des composés qui présentent beaucoup d'analogie avec les cyanoferrures et les cyanoferrides, et sont représentés par des formules semblables.

---

**ACIDE HYDROFERROCYANIQUE.** $H^2Cy^3Fe$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H^2$ | 25,00 | | 1,85 |
| $Cy^3$ | 975,00 | | 72,23 |
| Fe | 350,00 | | 25,92 |
| | 1350,00 | | 100,00 |

Cet acide a été découvert par Porrett et étudié par Robiquet, qui l'a obtenu le premier sous la forme de cristaux incolores.

L'acide hydroferrocyanique est solide et cristallisable ; il a une saveur franchement acide, qui ne rappelle pas celle de l'acide cyanhydrique. Il décompose les carbonates en produisant une vive effervescence. L'eau et l'alcool le dissolvent en quantité considérable ; il est précipité de ces dissolutions par l'éther : cette propriété permet de l'isoler facilement. Il se conserve sans altération à l'abri de l'air et de l'humidité et supporte une température de 100° sans se décomposer ; mais il s'altère au contact de l'air et laisse un résidu de bleu de Prusse. Quand on fait bouillir pendant longtemps sa dissolution aqueuse, on le décompose en acide cyanhydrique et en cyanure de fer.

L'acide hydroferrocyanique, versé dans les dissolutions métalliques, reproduit aussitôt des cyanoferrures, et se distingue ainsi facilement des autres acides. On doit le regarder comme un acide bibasique ; en effet, lorsqu'il agit sur les oxydes métalliques, il échange 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de métal. L'action de l'acide hydroferrocyanique sur un oxyde métallique est représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{H^2Cy^3Fe}_{\text{Acide hydroferrocyanique.}} + 2MO = 2HO + \underbrace{M^2Cy^3Fe}_{\text{Cyanoferrure.}}$$

Quelques chimistes considèrent l'acide hydroferrocyanique comme une combinaison de protocyanure de fer et d'acide cyanhydrique ; en effet : $H^2Cy^3Fe = FeCy, 2HCy$.

Mais on s'accorde généralement à regarder l'acide hydroferrocyanique comme formé par la combinaison de 2 équivalents d'hydrogène avec un radical hypothétique, $Cy^3Fe$, appelé indifféremment *cyanofer* ou *ferrocyanogène*. C'est ce radical qui, en se combinant avec 2 équivalents d'hydrogène, forme l'acide hydroferrocyanique, et qui, avec 2 équivalents des différents métaux, constitue les cyanoferrures. (Gay-Lussac.)

Dans cette hypothèse, on comprend que les cyanoferrures ne présentent plus les propriétés générales des cyanures et des sels de fer, puisqu'ils contiennent un radical particulier dans lequel les éléments du cyanogène ont formé avec le fer un groupement complexe.

**Préparation.**

On obtient l'acide hydroferrocyanique en dissolution en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension du cyanoferrure de plomb :

$$\underbrace{Pb^2Cy^3Fe}_{\text{Cyanoferrure de plomb.}} + 2HS = 2PbS + \underbrace{H^2Cy^3Fe}_{\text{Acide hydroferrocyanique.}}.$$

On peut aussi employer la méthode suivante :

On fait bouillir séparément, et on laisse refroidir à l'abri du contact de l'air, de l'acide chlorhydrique et une dissolution de cyanoferrure de potassium. On mêle ensemble les liqueurs froides et privées d'air, et l'on y ajoute quelques gouttes d'éther. L'acide hydroferrocyanique se précipite presque aussitôt en petits cristaux blancs, ou en une masse épaisse, si les dissolutions sont concentrées. Ces cristaux sont jetés sur un filtre, comprimés et dissous dans une très petite quantité d'alcool à laquelle on ajoute assez d'acide sulfurique pour précipiter le sel de potasse qui aurait pu échapper à la réaction. La dissolution est mêlée de nouveau avec de l'éther qui précipite l'acide hydroferrocyanique : il ne reste plus qu'à laver le précipité avec de l'alcool mêlé d'éther, et à le dessécher dans le vide au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique. (M. Posselt.)

On obtient l'acide hydroferrocyanique sous la forme de belles paillettes blanches et nacrées, en décomposant le cyanoferrure de potassium par l'acide sulfurique, et en agitant la dissolution avec son volume d'alcool concentré, qui dissout l'acide hydroferrocyanique et laisse un résidu de sulfate de potasse. La dissolution alcoolique, mêlée d'un peu d'éther, laisse bientôt déposer de beaux cristaux d'acide hydroferrocyanique.

**Généralités sur les cyanoferrures.**

Les cyanoferrures alcalins et terreux sont tous solubles dans l'eau. Ils possèdent une couleur jaune plus ou moins foncée. Ils n'exercent aucune action sur le tournesol. Ils sont sans odeur et n'agissent pas sensiblement sur l'économie animale ; ils diffèrent donc sous ce rapport des cyanures simples. Les cyanoferrures de potassium et de sodium, par exemple, peuvent être administrés sans danger à la dose de 30 à 40 grammes et agissent seulement comme purgatifs peu énergiques.

Les cyanoferrures ne sont décomposés par les acides qu'avec lenteur. On peut les faire bouillir avec de l'eau sans les décomposer. L'air ne les altère pas. Lorsqu'on soumet un cyanoferrure alcalin à l'action de la chaleur rouge, le cyanure de fer qu'il contient est seul détruit, tandis que le cyanure alcalin résiste à la décomposition et peut souvent être obtenu à l'état de pureté en traitant par l'eau la masse calcinée.

La présence du fer ne peut être démontrée dans les cyanoferrures que par les réactifs qui les décomposent complétement.

Les cyanoferrures solubles peuvent se combiner entre eux ; aussi lorsqu'on verse une dissolution de cyanoferrure de potassium dans une dissolution concentrée d'un sel de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie, on obtient un précipité blanc, cristallin, peu soluble, formé par la combinaison d'équivalents égaux de cyanoferrures de calcium, de baryum, etc., et de cyanoferrure de potassium. Cette réaction est utile à connaître dans les analyses, car elle pourrait faire confondre les sels terreux avec certains sels des métaux des quatre dernières sections qui forment des cyanoferrures blancs et insolubles. Aussi, pour éviter la production des cyanoferrures doubles, a-t-on soin d'étendre les dissolutions salines d'une grande quantité d'eau, lorsqu'on cherche à reconnaître au moyen du cyanoferrure de potassium la nature du métal que ces dissolutions contiennent.

Le cyanoferrure de potassium s'unit au chlorure de potassium et forme ainsi un composé que l'on rencontre quelquefois en cristaux dans les usines où l'on fabrique le cyanoferrure de potassium. Il est probable que les autres cyanoferrures peuvent également s'unir aux chlorures.

L'hydroferrocyanate d'ammoniaque se combine avec le chlorhydrate d'ammoniaque et produit ainsi de grands cristaux jaunes, inaltérables à l'air, formés d'équivalents égaux des deux sels.

Les cyanoferrures formés par les métaux des quatre dernières sections sont en général insolubles ; ils sont décomposés par la chaleur, dégagent de l'azote et laissent des carbures métalliques ou des mélanges en proportions définies de carbone et de différents métaux.

### CYANOFERRURE DE POTASSIUM. $K^2Cy^3Fe$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $K^2$ | 977,86 | | 42,47 |
| $Cy^3$ | 975,00 | | 42,34 |
| Fe | 350,00 | | 15,19 |
| | 2302,86 | | 100,00 |

Ce composé est connu dans le commerce sous les noms de *prussiate de potasse*, *prussiate ferruré de potasse*.

Le cyanoferrure de potassium cristallise avec une grande facilité en prismes à quatre pans raccourcis ou en tables dont la forme primitive est l'octaèdre. Sa saveur, qui est d'abord sucrée, devient bientôt amère et salée. Il est inaltérable à l'air. L'eau froide en dissout le quart de son poids et l'eau bouillante peut en prendre jusqu'à la moitié de son poids :

il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Lorsqu'on expose le cyanoferrure de potassium à l'action d'une température qui ne dépasse pas 200°, il se déshydrate complétement et perd 12,82 pour 100 d'eau; cette perte correspond exactement à 3 équivalents d'eau. La formule du cyanoferrure cristallisé est donc $K^2Cy^3Fe,3HO$. En supposant que l'hydrogène de cette eau est combiné avec le cyanogène, et que l'oxygène est uni au potassium et au fer, le cyanoferrure de potassium peut être considéré comme un cyanhydrate anhydre de potasse et de protoxyde de fer : $(KO,HCy)^2,(FeO,HCy)$.

Si, au lieu de chauffer le cyanoferrure de potassium entre 100 et 200°, on le porte au rouge, on le décompose en cyanure de potassium, en azote et en carbure de fer ou en un mélange de charbon et de fer.

Certains corps oxydants, tels que le chlore et l'acide azotique, le changent en cyanoferride de potassium.

L'oxygène, l'air, le bi-oxyde de manganèse, etc., transforment, au rouge sombre, le cyanure de potassium contenu dans le cyanoferrure, en cyanate de potasse.

L'acide sulfurique concentré décompose à chaud le cyanoferrure de potassium, en produisant un dégagement d'oxyde de carbone pur; on obtient un résidu formé de sulfates de potasse, de fer et d'ammoniaque. Cette réaction permet de préparer l'oxyde de carbone avec facilité. (M. Fownes.)

L'acide sulfurique concentré et froid paraît contracter une véritable combinaison avec le cyanoferrure de potassium.

Lorsqu'on fait chauffer du cyanoferrure de potassium avec de l'acide sulfurique très affaibli, il se dégage de l'acide cyanhydrique et l'on obtient pour résidu une masse verdâtre qui peut être représentée par $KCy^3Fe^2$ :

$$2K^2Cy^3Fe + 3(SO^3,HO) = KCy^3Fe^2 + 3HCy + 3(KO,SO^3).$$

Ce composé serait donc du cyanoferrure de potassium $K^2Cy^3Fe$ dans lequel 1 équivalent de fer remplacerait 1 équivalent de potassium. On peut aussi le considérer comme une combinaison de protocyanures de potassium et de fer : $KCy^3Fe^2 = KCy,2FeCy$.

Ce composé, traité par l'acide azotique étendu de 20 fois son volume d'eau, se transforme en un produit d'une belle teinte violette dont la composition correspond à la formule $KCy^6Fe^4$, qui représente du cyanoferride de potassium $K^3Cy^6Fe^2$ dans lequel 2 équivalents de potassium ont été remplacés par 2 équivalents de fer.

Une ébullition prolongée avec l'acide azotique étendu transforme ce composé en un cyanure de fer intermédiaire, d'une belle couleur verte, qui retient encore une petite quantité de potassium et qu'on peut représenter par $FeCy,2Fe^2Cy^3,5HO$. (M. Williamson.)

Si l'on fait chauffer du cyanoferrure de potassium avec du bioxyde de mercure, il se forme de la potasse, du peroxyde de fer qui se précipite, et du cyanure de mercure qui se dépose par le refroidissement de la liqueur.

L'iode se dissout en grande quantité dans une dissolution de cyanoferrure de potassium, et produit d'abord une combinaison d'iodure et de cyanoferrure de potassium ; si l'on chauffe cette dissolution, elle dégage de l'iodure de cyanogène en abondance. (M. Preuss.)

### Préparation.

Lorsqu'on verse du cyanure de potassium dans une dissolution de sulfate de fer, il se forme d'abord un précipité jaune de protocyanure de fer qui disparaît dans un excès de cyanure de potassium, et l'on obtient, par l'évaporation de la liqueur, du sulfate de potasse et du cyanoferrure de potassium : $3KCy+FeO,SO^3 = K^2Cy^3Fe+KO,SO^3$.

On produit encore du cyanoferrure de potassium :

1° En décomposant le bleu de Prusse par la potasse;

2° En calcinant légèrement le cyanoferride de potassium ;

3° En traitant par l'acide cyanhydrique ou le cyanhydrate d'ammoniaque un mélange de potasse et d'oxyde de fer;

4° En décomposant au rouge, par le carbonate de potasse, et en présence du fer, les matières azotées d'origine animale ou les charbons azotés provenant de la calcination de la fibrine, de la gélatine, etc.;

5° En faisant passer de l'air sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse, et en traitant le produit qui résulte de cette réaction par de l'oxyde ou du carbonate de fer.

Ces deux derniers procédés sont les seuls que l'on emploie dans les arts; nous les examinerons avec quelques détails.

### Fabrication du cyanoferrure de potassium avec les matières animales.

L'opération s'exécute dans des cornues de fer ou de fonte à peu près semblables à celles qui servent à préparer le gaz d'éclairage. Ces cornues s'altèrent rapidement, car elles fournissent une partie du fer qui doit entrer dans la composition du cyanoferrure. Quelques fabricants, afin de ménager leurs cornues, ajoutent du fer au mélange de matières animales, de charbon azoté et de carbonate de potasse.

Lorsqu'au bout de trois ou quatre heures de calcination, la masse s'est ramollie, on la retire des cornues et on l'enferme dans des étouffoirs où elle se refroidit ; on la soustrait ainsi à l'action de l'air humide qui altère rapidement les cyanures et forme de l'ammoniaque à leurs dépens.

La masse calcinée ne contient pas de cyanoferrure de potassium, la

température à laquelle elle a été exposée étant plus que suffisante pour détruire ce composé; mais elle renferme une grande quantité de cyanure de potassium, mêlée à du fer très divisé ou à du carbure de fer, à une proportion considérable d'un charbon plus ou moins azoté, et à du carbonate de potasse.

Si on lessivait cette masse avec de l'eau froide, elle ne donnerait que du cyanure de potassium et point de cyanoferrure; mais, en la chauffant pendant plusieurs heures avec de l'eau, au contact de l'air, elle absorbe rapidement l'oxygène, se colore en jaune et contient alors beaucoup de cyanoferrure de potassium. On peut expliquer ce fait en admettant que le cyanure de potassium, en présence du fer métallique, absorbe l'oxygène de l'air, donne naissance à de la potasse, tandis que le cyanogène se porte sur le fer et le dissout pour former du cyanoferrure. (M. Liebig.)

En l'absence de l'air, l'eau serait décomposée, et l'oxydation du cyanure de potassium aurait lieu par l'oxygène de l'eau, tandis que l'hydrogène se dégagerait.

Les liqueurs sont soumises à l'évaporation, et le cyanoferrure de potassium se dépose lorsqu'elles sont suffisamment concentrées; le sel est purifié par plusieurs cristallisations successives. Pour faciliter la production du cyanoferrure, il est bon d'introduire dans la masse, après la calcination, une certaine quantité de fer, ou bien de précipiter par du sulfate de fer le tiers du cyanure de potassium produit, et d'ajouter à ce mélange les deux autres tiers du cyanure mis en réserve : on évapore les liqueurs; il se sépare d'abord du sulfate de potasse, et ensuite du cyanoferrure de potassium (M. Liebig). Toutefois l'emploi du sulfate de fer présente l'inconvénient de transformer en sulfate de potasse une quantité équivalente de carbonate alcalin, ce qui est une perte pour le fabricant.

L'addition du fer a aussi pour objet de décomposer et de transformer en sulfure de fer le sulfure de potassium qui se forme soit par l'action du soufre contenu dans les matières animales sur le carbonate de potasse, soit par la réduction du sulfate de potasse sous l'influence du charbon : la présence du sulfure alcalin s'opposerait à la cristallisation du cyanoferrure.

100 parties de carbonate de potasse fournissent 15 à 20 parties de cyanoferrure de potassium.

Lorsque les eaux mères provenant de plusieurs opérations successives contiennent trop de corps étrangers pour qu'elles puissent servir de nouveau à la fabrication du cyanoferrure de potassium, on les utilise dans les savonneries.

Le cyanoferrure de potassium peut être préparé en faisant passer les gaz provenant de la calcination des os sur un mélange de charbon, de fer et de carbonate de potasse chauffé au rouge. (M. Jacquemyns.)

**Fabrication du cyanoferrure de potassium au moyen de l'azote de l'air.**

L'azote libre s'unit directement au carbone pour produire du cyanogène, lorsqu'on le fait passer, à une température rouge, sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse. Cette observation importante, faite par M. Desfosses, est devenue la base d'une nouvelle méthode de fabrication du cyanoferrure de potassium.

MM. Possoz et Boissière sont parvenus à produire industriellement les cyanures, en remplaçant les matières animales par l'air atmosphérique. Leurs procédés de fabrication sont arrivés à un tel degré de perfection, qu'un même poids de carbonate de potasse fournit, avec l'azote de l'air, plus de cyanure de potassium qu'avec les matières animales.

M. Possoz a établi à Newcastle une usine où l'on fabrique chaque jour 1000 kilogrammes environ de cyanoferrure de potassium par ce nouveau procédé.

La figure 1, planche XXVI, représente l'appareil employé par MM. Possoz et Boissière.

L'air, avant d'arriver sur le mélange de charbon de bois et de carbonate de potasse, doit être porté à une température très élevée; il traverse d'abord une couche de coke incandescent, où la plus grande partie de son oxygène se change en oxyde de carbone. De là, il est porté par des appareils d'aspiration sur le mélange de charbon et de carbonate de potasse que l'on nomme *charbon potassé* et qui est placé dans des carneaux de briques chauffés au rouge orangé sur une longueur de plus de 3 mètres. Le courant d'air est maintenu pendant dix heures. L'opération est continue, et chaque appareil est chargé toutes les demi-heures avec une mesure représentant 15 kilogrammes de charbon de bois sec, contenant en moyenne 26 pour 100 de potasse supposée pure et anhydre. On retire, après chaque demi-heure, une quantité de charbon cyanuré correspondant à la proportion de charbon potassé qu'on a introduite dans l'appareil; on le chauffe dans un réservoir de fer, avec de l'eau et du fer spathique (carbonate de fer natif) réduit en poudre. Les charbons lessivés rentrent dans la fabrication; les liqueurs, décantées ou filtrées, donnent, par l'évaporation et le refroidissement, du cyanoferrure de potassium d'une grande pureté. Chaque cristallisoir contient de 5 à 8000 kilogrammes de ce sel.

En vingt-quatre heures, chaque appareil est chargé avec 720 kilogrammes de charbon potassé sec, contenant 460 kilogrammes de charbon de bois et 260 kilogrammes de carbonate de potasse. Pendant l'opération, plus de la moitié du charbon disparaît par oxydation et cyanuration.

Il reste dans les eaux mères une quantité considérable de carbonate de potasse qu'on fait rentrer dans la préparation du charbon potassé.

720 kilogrammes de charbon potassé produisent 70 kilogrammes de

cyanoferrure de potassium ; mais la mise en feu, les interruptions de travail, les déchets, etc., ne permettent pas de compter sur une production nette de plus de 50 kilogrammes par jour. Aussi pour une production de 1000 kilogrammes par vingt-quatre heures, on a établi vingt-quatre appareils, dont vingt sont toujours en plein travail, deux prêts à fonctionner, et deux en réparation.

Voici le compte de revient de l'usine de Newcastle, en 1846, pour 1000 kilogrammes de cyanoferrure de potassium revenant à 1 fr. 86 c. le kilogramme :

| | |
|---|---|
| 7000 kilogr. de charbon de bois concassé à 2 fr. 50 c. les 100 kilogr. | 175 fr. |
| 1000 kilogr. de potasse d'Amérique à 50 fr. les 100 kilogr. . . . . | 500 |
| 30 tonnes de coke à 8 fr. . . . . | 240 |
| 20 tonnes de houille à 2 fr. 50 c. . . . . | 50 |
| 1 tonne de carbonate de fer pulvérisé. . . . . | 25 |
| Main-d'œuvre, 120 hommes et enfants . . . . . | 375 |
| Entretien et usé du matériel, frais généraux et intérêts. . . . . | 500 |
| | 1865 fr. |

(M. Possoz.)

Le coke potassé produit beaucoup moins de cyanure que le charbon de bois On peut substituer le carbonate de soude au carbonate de potasse, mais il faut une température beaucoup plus élevée pour obtenir les mêmes résultats.

La présence de la vapeur d'eau ne favorise pas la formation des cyanures ; l'azote pur produit au contraire, avec le charbon potassé, de grandes quantités de cyanure de potassium. (MM. Possoz et Boissière.)

Quand on considère que la fabrication du prussiate de potasse emploie en France 3 millions de kilogrammes de matières animales, et que les besoins sans cesse croissants de la teinture tendent à augmenter encore cette consommation, on ne peut s'empêcher d'être frappé des avantages que l'agriculture pourra retirer de la belle application industrielle de MM. Possoz et Boissière ; il sera possible désormais d'employer à la production des engrais les matières animales que consomme le procédé ordinaire de fabrication du cyanoferrure de potassium. Nous ferons observer cependant que la consommation de charbon étant très considérable dans la fabrication du cyanoferrure de potassium au moyen de l'air, ce procédé n'est économique que dans les localités où le combustible est à bon marché.

### Usages.

Le cyanoferrure de potassium sert à préparer l'acide cyanhydrique médicinal, le cyanure de mercure, le cyanoferride de potassium, l'urée artificielle, etc. La teinture en bleu dit *bleu de France*, la fabrication du

bleu de Prusse et la dorure galvanique en consomment de grandes quantités.

Le cyanoferrure de potassium est un des réactifs les plus utiles dans l'analyse. Il sert à reconnaître les métaux et à les distinguer les uns des autres.

Lorsqu'on verse du cyanoferrure de potassium dans les différentes dissolutions métalliques, il se forme des cyanoferrures insolubles, dont la couleur est souvent caractéristique. Ces cyanoferrures correspondent, par leur composition, au cyanoferrure de potassium employé pour la précipitation ; le potassium est remplacé par le métal qui est précipité. L'équation suivante exprime d'une manière générale la décomposition des sels des quatre dernières sections par le cyanoferrure de potassium. A représentant un acide quelconque :

$$K^2Cy^3Fe + 2(MO,A) = 2(KO,A) + M^2Cy^3Fe.$$

On voit que, dans cette double décomposition du cyanoferrure de potassium, le potassium est le seul élément qui se déplace.

Plusieurs métaux, tels que le fer, le cobalt, produisent, avec le cyanoferrure de potassium, des réactions spéciales qui seront examinées plus loin.

Voici un tableau qui indique les couleurs des précipités formés par le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques.

*Couleurs des précipités formés par le cyanoferrure de potassium dans les dissolutions métalliques.*

*Magnésium, calcium, strontium, baryum.* — Précipité blanc cristallin, dans des liqueurs très concentrées ; pas de précipité dans des liqueurs étendues.

*Yttrium.* — Précipité blanc ; pas de précipité avec l'acétate d'yttria.

*Cérium.* — Précipité blanc.

*Lanthane.* — Blanc.

*Thorium.* — Blanc.

*Zirconium.* — Jaune-serin, soluble dans un excès de réactif.

*Manganèse.* — Blanc, devenant ensuite rose.

*Protoxyde de fer.* — Blanc, bleuissant à l'air.

*Peroxyde de fer.* — Bleu foncé.

*Étain.* — Blanc.

*Zinc.* — Blanc.

*Cadmium.* — Blanc.

*Cobalt.* — Vert d'herbe.

*Nickel.* — Vert-pomme.

*Chrôme.* — Vert gris.

*Molybdène.* — Brun foncé.
*Vanadium.* — Jaune tirant sur le vert.
*Antimoine.* — Blanc.
*Titane.* — Rouge brun, soluble dans un excès de réactif.
*Uranium.* — Couleur de sang.
*Bismuth.* — Blanc.
*Protoxyde de cuivre.* — Blanc.
*Bi-oxyde de cuivre.* — Brun pourpré.
*Plomb.* — Blanc.
*Bi-oxyde de mercure* — Blanc, se décomposant rapidement en bicyanure de mercure soluble, et protocyanure de fer qui bleuit à l'air.
*Argent.* — Blanc à l'air.
*Palladium.* — Olive.
*Or.* — Blanc.

### CYANOFERRURE DE SODIUM. $Na^2Cy^3Fe,12HO$.

Ce sel se prépare comme le cyanoferrure de potassium; il cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pointements dièdres et contenant 12 équivalents d'eau ; il est jaune et s'effleurit dans l'air sec.

### HYDROFERROCYANATE D'AMMONIAQUE. $(AzH^3,HCy)^2,FeCy,HO$.

Ce sel est peu stable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; quand on évapore sa dissolution au contact de l'air, elle dégage du cyanhydrate d'ammoniaque, et forme un dépôt de protocyanure de fer qui se change ensuite en bleu de Prusse.

### CYANOFERRURE DE BARYUM. $Ba^2Cy^3Fe,6HO$.

Ce composé est soluble dans l'eau; il cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans qui s'effleurissent au contact de l'air. Il se combine avec le cyanoferrure de potassium et forme ainsi un composé représenté par la formule : $(K^2Cy^3Fe),(Ba^2Cy^3Fe),6HO$. (MM. Duflos et Mosander.)

### CYANOFERRURE DE CALCIUM. $Ca^2Cy^3Fe,12HO$.

Le cyanoferrure de calcium est très soluble dans l'eau; il cristallise en gros prismes quadrilatères, qui s'effleurissent facilement; il se combine avec le cyanoferrure de potassium, et forme ainsi un composé représenté par la formule : $(K^2Cy^3Fe),(Ca^2Cy^3Fe)$.

### CYANOFERRURE DE MAGNÉSIUM. $Mg^2Cy^3Fe,10HO$.

Ce sel cristallise en petits prismes, ordinairement groupés en étoiles, qui sont déliquescents; il peut se combiner avec le cyanoferrure de potassium comme les cyanoferrures précédents.

---

### ACIDE HYDROFERRICYANIQUE. $H^3Cy^6Fe^2$.

| | | |
|---|---|---|
| $H^3$ | 37,50 | 1,39 |
| $Cy^6$ | 1950,00 | 72,56 |
| $Fe^2$ | 700,00 | 26,05 |
| | 2687,50 | 100,00 |

En étudiant l'action du chlore sur le cyanoferrure de potassium, M. L. Gmelin a découvert un nouveau sel, que l'on nomme *cyanoferride de potassium :*

$$2(K^2Cy^3Fe) + Cl = KCl + \underbrace{K^3Cy^6Fe^2}_{\text{Cyanoferride de potassium.}}$$

Si l'on traite le cyanoferride de potassium par un sel de plomb, il se forme du cyanoferride de plomb :

$$K^3Cy^6Fe^2 + 3(PbO,A) = 3(KO,A) + Pb^3Cy^6Fe^2.$$

Le cyanoferride de plomb décomposé par l'acide sulfhydrique produit de l'*acide hydroferricyanique:*

$$Pb^3Cy^6Fe^2 + 3HS = 3PbS + \underbrace{H^3Cy^6Fe^2}_{\text{Acide hydroferricyanique.}}$$

L'acide hydroferricyanique est soluble dans l'eau et peut être obtenu en cristaux rougeâtres; sa saveur est acide et suivie d'un arrière-goût astringent; sa dissolution est brune. L'acide hydroferricyanique décompose les carbonates avec effervescence. Les autres propriétés de cet acide sont à peine connues.

L'acide hydroferricyanique peut être considéré comme une combinaison d'acide cyanhydrique et de sesquicyanure de fer :

$$H^3Cy^6Fe^2 = (HCy)^3,Fe^2Cy^3;$$

ou bien comme une combinaison de 3 équivalents d'hydrogène et d'un radical hypothétique $Cy^6Fe^2$, nommé *ferricyanogène*, qui, en se combinant avec 3 équivalents de métal, produirait les *cyanoferrides* ou *ferricyanures*, $M^3Cy^6Fe$. On voit que le ferricyanogène $Cy^6Fe^2$ est isomérique avec le ferrocyanogène $Cy^3Fe$.

L'acide hydroferricyanique, versé dans une dissolution métallique, réagit sur 3 équivalents d'oxyde pour former des cyanoferrides; il se comporte donc comme un acide tribasique :

$$H^3Cy^6Fe^2 + 3(MO,A) = 3(A,HO) + M^3Cy^6Fe^2.$$

### Généralités sur les cyanoferrides.

Les cyanoferrides peuvent être considérés comme des combinaisons de cyanures métalliques avec le sesquicyanure de fer, ou comme des combinaisons de métaux avec le ferricyanogène : $M^3Cy^6Fe^2=(MCy)^3,(Fe^2Cy^3)$.

Les cyanoferrides ne présentent aucune des propriétés caractéristiques des cyanures ou des sels de fer ; ils n'exercent pas d'action sensible sur l'économie animale. Ces faits s'expliquent mieux dans la théorie des cyanoferrides que dans celle des cyanures doubles.

Le cyanoferride de potassium est le seul cyanoferride dont les propriétés aient été examinées avec soin.

### CYANOFERRIDE DE POTASSIUM. $K^3Cy^6Fe^2$.

| | | |
|---|---|---|
| $K^3$ | 1466,79 | 35,63 |
| $Cy^6$ | 1950,00 | 47,36 |
| $Fe^2$ | 700,00 | 17,01 |
| | 4116,79 | 100,00 |

Ce sel est appelé souvent *ferricyanure de potassium*, *prussiate rouge* ou *sel rouge de Gmelin*.

On le prépare en traitant par le chlore une dissolution de cyanoferrure de potassium jusqu'à ce que la liqueur, essayée de temps en temps, cesse de former un précipité dans les sels de fer au maximum, quand on l'étend d'une grande quantité d'eau. La dissolution laisse déposer par la concentration et le refroidissement de beaux prismes rhomboïdaux, d'un jaune rouge, qui sont toujours anhydres ; ces cristaux sont inaltérables à l'air, solubles dans 38 parties d'eau froide et beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante : ils sont presque insolubles dans l'alcool.

Les cristaux de cyanoferride de potassium sont quelquefois recouverts d'une poudre verte qui n'est autre que du cyanure de fer magnétique $FeCy,Fe^2Cy^3$; on les en débarrasse facilement en les faisant redissoudre dans de l'eau bouillante, à laquelle on ajoute une très petite quantité de potasse qui décompose le cyanure magnétique ; la liqueur filtrée laisse déposer des cristaux très purs de cyanoferride de potassium. On pourrait également purifier le cyanoferride de potassium en le faisant dissoudre et cristalliser dans l'eau pure à plusieurs reprises.

On peut préparer le cyanoferride de potassium en décomposant le bleu de Prusse par l'hypochlorite de chaux. Le cyanoferride de calcium ainsi obtenu est ensuite décomposé par un sel de potasse. (M. Kramer.)

Le cyanoferride de potassium est ramené à l'état de cyanoferrure par l'action d'une chaleur modérée ; l'hydrogène sulfuré, plusieurs métaux,

tels que le cuivre, le fer, le plomb, l'argent, le mercure, peuvent aussi opérer cette transformation.

Le cyanoferride de potassium joue, en présence de la potasse, le rôle d'un oxydant énergique. Un mélange de ces deux corps donne avec les sels de manganèse, de plomb, d'étain, etc., des peroxydes de ces divers métaux ; le cyanoferride est alors ramené à l'état de cyanoferrure :

$$K^3Cy^6Fe^2 + 2KO + MnO,SO^3 = 2K^2Cy^3Fe + KO,SO^3 + MnO^2. \text{ (M. Boudault.)}$$

Le cyanoferride de potassium forme dans les dissolutions métalliques des précipités dont la couleur est souvent caractéristique, et dans lesquels les 3 équivalents de potassium sont remplacés par 3 équivalents du métal que l'on précipite.

Nous indiquerons ici la couleur de quelques-uns de ces précipités :

*Sels de protoxyde de fer.* — Bleu.
— *uranium.* — Brun rougeâtre.
— *titane.* — Jaune brunâtre.
— *manganèse.* — Gris brunâtre foncé.
— *cobalt.* — Brun rougeâtre foncé.
— *nickel.* — Brun jaunâtre.
— *cuivre.* — Brun jaunâtre sale.
— *mercure.* — Jaune.
— *argent.* — Jaune orangé.
— *bismuth.* — Brun jaunâtre.
— *zinc.* — Jaune rougeâtre.

Le cyanoferride de potassium est le meilleur réactif que l'on puisse employer pour caractériser les sels de fer au minimum, qui sont précipités en bleu, tandis que les sels de fer au maximum ne sont pas précipités.

Le cyanoferride de potassium est employé depuis quelques années à la préparation de la couleur dite *bleu de France.*

Lorsqu'on fait chauffer des tissus de lin, de chanvre, de coton ou de laine dans une dissolution de cyanoferride de potassium contenant de l'acide acétique, il se forme peu à peu une matière bleue, sans doute identique avec le bleu de Prusse, qui se fixe solidement sur l'étoffe.

---

Le *cyanoferride de sodium* cristallise en prismes d'un rouge-rubis, déliquescents, qui ont pour formule : $Na^3Cy^6Fe^2,2HO$.

Le *cyanoferride de baryum* n'a pas été obtenu cristallisé. Il se combine avec le cyanoferride de potassium et forme des lamelles hexagonales d'un rouge très foncé qui ont pour formule : $(K^3Cy^6Fe^2),(Ba^3Cy^6Fe^2)$.

Le *cyanoferride de calcium* cristallise en aiguilles rouges ; sa formule est $Ca^3Cy^6Fe^2,10HO$.

Le *cyanoferride de magnésium* se présente sous la forme d'une masse amorphe d'un rouge brun : $Mg^3Cy^6Fe^2,16HO$.

L'*hydroferricyanate d'ammoniaque* cristallise en belles tables rhomboïdales d'un rouge rubis ; ce sel est inaltérable à l'air et beaucoup plus stable que l'hydroferrocyanate d'ammoniaque ; il contient 6 équivalents d'eau de cristallisation : $(AzH^3,H)^3,Cy^6Fe^2,6HO$.

---

**BLEU DE PRUSSE.** $Fe^7Cy^9,9HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Fe^7$ | 2450,00 | | 38,35 |
| $Cy^9$ | 2925,00 | | 45,90 |
| $9HO$ | 1012,50 | | 15,75 |
| | 6387,50 | | 100,00 |

Le protocyanure et le sesquicyanure de fer peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions, et s'unir ensuite à l'oxyde de fer ou à des cyanures doubles pour former des combinaisons bleues, auxquelles on donne le nom de *bleus de Prusse*.

**Bleu de Prusse ordinaire.** — Le bleu de Prusse a été découvert en 1710 par un fabricant de Berlin, nommé Diesbach ; mais la préparation de cette couleur n'a été rendue publique qu'en 1724, par Woodward, chimiste anglais.

On a proposé plusieurs procédés pour préparer le bleu de Prusse. Celui qu'on emploie le plus souvent consiste à traiter par le cyanoferrure de potassium un sel de fer au maximum légèrement acide : on obtient un précipité bleu, amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, qui prend par la dessiccation un reflet métallique d'un rouge cuivré ; ce précipité, bien lavé et séché à une douce chaleur, constitue le bleu de Prusse ordinaire.

Au lieu d'employer le sulfate ou l'azotate de peroxyde de fer, on préfère souvent précipiter le sulfate de protoxyde de fer par le cyanoferrure de potassium, et traiter le précipité, d'abord par l'hypochlorite de chaux, et ensuite par l'acide chlorhydrique faible ; le bleu, après avoir été lavé, est d'une nuance pure et très belle. (M. Liebig.)

Les proportions suivantes sont celles qui paraissent donner le meilleur résultat :

10 parties de cyanoferrure de potassium ;
11 parties de sulfate de protoxyde de fer ;
1 partie ½ de chlorure de chaux dissous dans 100 parties d'eau.
5 parties d'acide chlorhydrique dans 100 parties d'eau.

Le bleu de Prusse le plus pur, desséché dans le vide, a pour composition : $(FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2,9HO = Fe^7Cy^9,9HO$.

Les formules suivantes représentent la production du bleu de Prusse au moyen du perchlorure de fer et du sulfate de sesqui-oxyde de fer :

$$2Fe^2Cl^3 + 3K^2Cy^3Fe = 6KCl + (FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2.$$
$$2(Fe^2O^3,3SO^3) + 3K^2Cy^3Fe = 6(KO,SO^3) + (FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2.$$

Pour obtenir du bleu de Prusse pur, on doit prendre des dissolutions de fer rendues préalablement acides, ou mieux précipiter le perchlorure de fer par l'acide hydroferrocyanique.

Vers 200°, le bleu de Prusse abandonne de l'eau, du cyanhydrate et du carbonate d'ammoniaque, un peu de cyanogène, et laisse pour résidu du carbure et du paracyanure de fer. Lorsqu'on chauffe le bleu de Prusse dans le vide à une température modérée, il dégage du cyanogène et il donne un résidu de protocyanure de fer (M. Chevreul). Lorsque le bleu de Prusse est bien sec, il brûle à l'air par le contact d'un corps enflammé, et laisse un résidu de sesqui-oxyde de fer. La cendre du bleu de Prusse du commerce est toujours alcaline.

L'acide azotique décompose complétement le bleu de Prusse ; l'acide sulfurique concentré le transforme en une masse blanche et gélatineuse qui peut reproduire le bleu de Prusse non altéré ; l'acide chlorhydrique concentré et froid en sépare de l'acide hydroferrocyanique. L'hydrogène sulfuré, le fer, le zinc réduisent le bleu de Prusse à l'état de protocyanure de fer.

Le bleu de Prusse est décomposé par les alcalis, les oxydes alcalino-terreux et l'ammoniaque : il forme avec ces bases du sesqui-oxyde de fer qui se précipite et des cyanoferrures qu'on peut faire cristalliser en concentrant la dissolution. La réaction est représentée par l'équation suivante, dans laquelle MO est l'oxyde mis en contact avec le bleu de Prusse :

$$\underbrace{(FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2}_{\text{Bleu de Prusse.}} + 6MO = 2Fe^2O^3 + \underbrace{3M^2Cy^3Fe}_{\text{3 éq. de cyanoferrure.}}$$

On obtient ainsi les sels suivants :

| | |
|---|---|
| Cyanoferrure de potassium . . . . | $K^2Cy^3Fe,3HO$ ; |
| Cyanoferrure de sodium. . . . . | $Na^2Cy^3Fe,12HO$ ; |
| Cyanoferrure de baryum . . . . . | $Ba^2Cy^3Fe,6HO$. |
| Cyanoferrure de strontium . . . . | $St^2Cy^3Fe$ ; |
| Cyanoferrure de calcium. . . . . | $Ca^2Cy^3Fe,12HO$ ; |
| Cyanoferrure de magnésium. . . . | $Mg^2Cy^3Fe,10HO$ ; |
| Hydroferrocyanate d'ammoniaque. | $(AzH^3,H)^2Cy^3Fe,HO = (AzH^3,HCy)^2,FeCy,HO$. |

Ce dernier composé se prépare en mettant le bleu de Prusse en contact

avec l'ammoniaque liquide, et en concentrant ensuite la dissolution dans le vide.

On trouve quelquefois dans le commerce un bleu de Prusse qui donne, lorsqu'on le traite par la potasse, du cyanoferrure de potassium qui se dépose sous la forme de petits cristaux verts. La baryte et l'ammoniaque produisent également des cristaux verts, qui se distinguent par plusieurs propriétés des composés jaunes ordinaires. Ces composés verts sont probablement isomériques avec les sels jaunes ; on ne connaît pas, du reste, le moyen de les produire d'une manière certaine.

L'oxyde de mercure que l'on fait bouillir avec de l'eau et du bleu de Prusse donne naissance à du cyanure de mercure, qu'on peut faire cristalliser en concentrant la dissolution filtrée, et à un précipité dont la composition n'a pas encore été déterminée. Cette propriété est quelquefois appliquée à la préparation du cyanure de mercure.

Le bleu de Prusse se combine avec 3 équivalents d'ammoniaque et forme un composé bleu, très stable, qui a pour formule :

$$(FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2,(AzH^3)^3,9HO.$$

Cette combinaison se prépare en versant dans une dissolution de cyanoferrure de potassium une dissolution de protochlorure de fer dans un excès d'ammoniaque liquide. Le précipité, d'abord blanc, est abandonné au contact de l'air où il bleuit en absorbant de l'oxygène; on le met ensuite en contact pendant quelques heures, à la température de 60 ou 80°, avec une dissolution de tartrate d'ammoniaque qui dissout le sesquioxyde de fer et le bleu de Prusse qu'il retient. Le bleu de Prusse est soluble, même à froid, dans le tartrate d'ammoniaque, tandis que le bleu de Prusse ammoniacal est insoluble dans ce sel. (M. Monthiers.)

Le bleu de Prusse se dissout dans l'acide oxalique; cette propriété est utilisée pour la préparation d'une encre bleue. Pour préparer cette encre, on purifie d'abord le bleu de Prusse du commerce en le traitant par l'acide chlorhydrique faible ; on lave le résidu, et on le mêle avec environ le sixième de son poids d'acide oxalique: le mélange, étendu d'eau et filtré, donne une encre d'un très beau bleu.

Le bleu de Prusse appliqué sur une étoffe, et exposé à la radiation solaire, se décolore complétement en perdant du cyanogène ; soumis ensuite à l'influence de l'air dans l'obscurité, il peut absorber de l'oxygène et reprendre sa coloration première. On a pu obtenir ainsi à plusieurs reprises, avec une même quantité de bleu de Prusse, des colorations et des décolorations alternatives. (M. Chevreul.)

Le bleu de Prusse du commerce n'est presque jamais pur; il est ordinairement mêlé à de l'alumine ou à des sels d'alumine basiques, et à de l'oxyde de fer. On peut le purifier en le traitant par des acides faibles, dans lesquels le bleu de Prusse est insoluble, et qui enlèvent les matières

étrangères. Le bleu de Prusse des fabriques est souvent mêlé avec de l'amidon.

**Bleu de Prusse basique.** — Le bleu de Prusse peut se combiner avec 1 équivalent de sesqui-oxyde de fer, et former ainsi le *bleu de Prusse basique*. On obtient ce corps en exposant à l'air le précipité blanc qui se forme quand on traite un sel de protoxyde de fer par le cyanoferrure de potassium. Le bleu de Prusse basique a pour formule :

$$(FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2,Fe^2O^3.$$

**Bleu de Prusse soluble.** — Quand on verse dans la dissolution d'un sel de fer au maximum un grand excès de cyanoferrure de potassium, on obtient un précipité qui est insoluble dans une eau chargée de différents sels, et qui se dissout dans l'eau pure : on lui donne le nom de *bleu de Prusse soluble*. Il peut être représenté par une combinaison de bleu de Prusse et de cyanoferrure de potassium ; sa formule est :

$$(FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2,(K^2Cy^3Fe).$$

Il n'est pas démontré, toutefois, que ces deux corps s'unissent toujours en proportions définies.

Le cyanoferrure de potassium donne, avec les sels de fer au minimum, un précipité blanc qui passe rapidement au contact de l'air à l'état de bleu de Prusse basique. Ce précipité blanc, que l'on considère généralement comme du protocyanure de fer, contient presque toujours une certaine quantité de potassium.

**Bleu de Turnbull.** — Le cyanoferride de potassium donne, avec les sels de fer au minimum, un précipité d'un beau bleu, qui porte souvent dans le commerce le nom de *bleu de Turnbull*. Sa couleur est plus claire que celle du bleu de Prusse ordinaire. La composition du bleu de Turnbull correspond à celle du cyanoferride de potassium ; les 3 équivalents de potassium du cyanoferride y sont remplacés par 3 équivalents de fer. Sa formule est donc $Fe^3Cy^6Fe^2 = F^5Cy^6$.

En terminant l'histoire du bleu de Prusse, nous résumerons les différentes méthodes que l'on peut employer pour obtenir des précipités bleus, soit par l'action des sels de fer sur le cyanoferrure et le cyanoferride de potassium, soit par la décomposition de l'acide hydroferrocyanique.

1° Le cyanoferrure de potassium forme dans les sels de fer au maximum un précipité de bleu de Prusse :

$$\underbrace{(K^2Cy^3Fe)^3}_{\text{Cyanoferrure de potassium.}} + (Fe^2O^3,3SO^3)^2 = 6(KO,SO^3) + \underbrace{(FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2}_{\text{Bleu de Prusse.}}.$$

Cette décomposition ne se fait pas toujours avec la netteté qu'exprime l'équation précédente : par exemple, lorsque la liqueur ne contient pas d'acide libre, le bleu de Prusse se trouve toujours mêlé de sesqui-oxyde de fer. En outre, le bleu de Prusse, en se précipitant, entraîne constamment une certaine quantité de cyanoferrure de potassium.

Pour purifier le bleu de Prusse, on peut le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré ou dans l'acide chlorhydrique, et verser ensuite goutte à goutte cette dissolution dans l'eau : le bleu de Prusse se précipite alors à l'état de pureté, tandis que les sels étrangers restent en dissolution. Le précipité doit être lavé avec de l'eau distillée ; si on le soumettait pendant longtemps à l'action de l'eau ordinaire, qui contient du bicarbonate de chaux, on transformerait une partie du bleu de Prusse en oxyde de fer et en cyanoferrure de calcium qui resterait en dissolution. (Gay-Lussac.)

2° Le cyanoferrure de potassium forme dans les sels de fer au minimum un précipité blanc sale qui bleuit avec lenteur au contact de l'air et plus rapidement sous l'influence du chlore.

En admettant que ce précipité blanc sale soit du protocyanure de fer, on comprend que ce corps donne, par l'action de l'air, un mélange de bleu de Prusse et de peroxyde de fer. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$(FeCy)^9 + O^3 = Fe^2O^3 + (FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2.$$

Le chlore agit de la même manière sur le protocyanure de fer :

$$(FeCy)^9 + Cl^3 = Fe^2Cl^3 + (FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2.$$

3° Le cyanoferride de potassium donne immédiatement un précipité bleu avec les sels de fer au minimum ; ce précipité peut être regardé comme formé de bleu de Prusse et de protocyanure de fer :

$$(K^3Cy^6Fe^2)^2 + (FeO,SO^3)^6 = (FeCy)^3 + (FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2 + (KO,SO^3)^6.$$

Le précipité ainsi obtenu a été nommé *bleu de Turnbull ;* nous avons dit plus haut qu'on peut le considérer comme un cyanure de fer correspondant au cyanoferride de potassium, dans lequel le potassium serait remplacé par du fer :

$$(FeCy)^3 + (FeCy)^3,(Fe^2Cy^3)^2 = 2Fe^3Cy^6Fe^2 = 2Fe^5Cy^6.$$

Le cyanoferride de potassium ne trouble pas la dissolution d'un sel de fer au maximum ; car, en supposant que ces deux dissolutions agissent l'une sur l'autre, il ne pourrait se former que du sesquicyanure de fer, qui est soluble :

$$(K^3Cy^6Fe^2)^2 + (Fe^2O^3,3SO^3)^2 = (KO,SO^3)^6 + (Fe^2Cy^3)^4.$$

4° L'acide hydroferrocyanique $H^2Cy^3Fe$, exposé à l'air, donne un dépôt

bleu et dégage de l'acide cyanhydrique. Cette réaction est facile à expliquer; en effet, l'acide hydroferrocyanique peut être considéré comme une combinaison de protocyanure de fer et d'acide cyanhydrique :

$$H^2Cy^3Fe = FeCy + 2HCy.$$

Le protocyanure de fer, une fois isolé, se change en bleu de Prusse et en peroxyde de fer, comme nous l'avons indiqué précédemment.

5° Lorsqu'on verse de l'acide hydroferrocyanique dans un excès de perchlorure de fer, il se forme un précipité de bleu de Prusse :

$$(H^2Cy^3Fe)^3 + 2Fe^2Cl^3 = Fe^7Cy^9 + 6HCl.$$

Le bleu de Prusse ainsi obtenu, étant lavé et séché à l'abri de l'air et de la lumière à une température de 30 à 40°, contient 20 équivalents d'eau; on peut préparer ainsi du bleu de Prusse parfaitement pur, ne contenant pas de traces de potassium, ce qu'il est très difficile d'éviter quand on emploie d'autres méthodes de préparation. (M. Williamson.)

Nous venons de résumer les faits qui, dans l'état actuel de la science, constituent l'histoire du bleu de Prusse ; mais il faut reconnaître que cette histoire n'est pas complète, et que plusieurs questions relatives au bleu de Prusse restent encore à éclaircir.

---

### ACIDE NITROPRUSSIQUE. $H^2Cy^5Fe^2AzO$.

L'acide nitroprussique peut être obtenu en cristaux d'un rouge foncé, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. La dissolution d'acide nitroprussique a une réaction très acide; elle se décompose à la température de l'ébullition et même spontanément.

On prépare l'acide nitroprussique en décomposant le nitroprussiate d'argent par l'acide chlorhydrique ou le nitroprussiate de plomb par l'acide sulfhydrique.

### NITROPRUSSIATES. $M^2Cy^5Fe^2AzO$.

L'acide nitroprussique se combine directement avec les bases pour former des composés fortement colorés en rouge foncé, qui sont représentés par la formule générale : $M^2Cy^5Fe^2AzO = (MCy)^2Fe^2Cy^3AzO$. Les nitroprussiates alcalins, alcalino-terreux, et le nitroprussiate de plomb sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils se déposent de leurs dissolutions sous la forme de cristaux d'un rouge-rubis. Les nitroprussiates de fer, de zinc, de cobalt, de nickel, de cuivre, d'argent, sont à peu près insolubles dans l'eau.

Les nitroprussiates solubles produisent avec les sulfures alcalins une coloration d'un rouge pourpre très intense ; cette réaction est caractéristique et permet de reconnaître les plus faibles traces d'un nitroprussiate ou d'un sulfure.

L'acide sulfhydrique donne avec les nitroprussiates du bleu de Prusse, du sesqui-oxyde de fer, du soufre, un cyanoferrure et une combinaison sulfurée particulière.

Les dissolutions alcalines bouillantes décomposent les nitroprussiates en formant un azotite et un cyanoferrure ; il se dégage de l'azote et du peroxyde de fer se dépose.

L'ammoniaque en excès décompose à froid les nitroprussiates; de l'azote se dégage, et il se forme un composé noir, insoluble dans l'eau.

Le chlore est sans action sur les nitroprussiates. Il en est de même de l'acide sulfureux.

**Préparation.**

Les nitroprussiates se produisent quand on fait agir le bi-oxyde d'azote ou l'acide azotique sur les cyanoferrures ou les cyanoferrides. Le meilleur procédé de préparation consiste à traiter 2 équivalents de cyanoferrure de potassium pulvérisé par 5 équivalents d'acide azotique du commerce étendu de son volume d'eau. Le mélange devient laiteux, puis il brunit en dégageant beaucoup de gaz; il se forme d'abord du cyanoferride de potassium. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur ne donne plus avec le sulfate de fer un précipité de bleu de Prusse, mais un précipité vert ou bleuâtre. On laisse refroidir ; il se dépose de l'azotate de potasse; l'eau mère est saturée avec du carbonate de potasse et portée à l'ébullition. Il se forme un précipité vert ou brunâtre et la liqueur filtrée, qui est d'un rouge-rubis, ne contient plus que du nitroprussiate et de l'azotate de potasse qu'on sépare aisément par cristallisation.

Le nitroprussiate de potasse cristallise difficilement. Le nitroprussiate de soude est celui de tous les sels de cette série qui cristallise avec le plus de facilité: on peut le préparer, comme le sel de potasse, en opérant sur le cyanoferrure de sodium, ou bien on peut traiter par le carbonate de soude le nitroprussiate de cuivre obtenu au moyen d'une dissolution de cuivre et du nitroprussiate de potasse. (M. Playfair.)

## SULFURES DE FER.

Le soufre a une grande affinité pour le fer : ces deux corps se combinent entre eux dans les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Sous-sulfure de fer. . . . | $Fe^8S$ ; |
| Sous-sulfure de fer. . . . | $Fe^2S$ ; |
| Protosulfure de fer. . . . | $FeS$ ; |
| Sesquisulfure de fer . . . | $Fe^2S^3$ ; |
| Bisulfure de fer (pyrite). . | $FeS^2$ ; |
| Pyrite magnétique . . . . | $Fe^7S^8 = FeS^2,6FeS = Fe^2S^3,5FeS$ ; |
| Persulfure de fer. . . . . | $FeS^3$. |

### SOUS-SULFURES DE FER.

On prépare le sulfure $Fe^8S$ en réduisant par l'hydrogène le sous-sulfate de peroxyde de fer. Ce sulfure se dissout facilement dans les acides, en dégageant de l'acide sulfhydrique et de l'hydrogène :

$$Fe^8S + 8(SO^3,HO) = 8(FeO,SO^3) + 7H + HS.$$

Le second sous-sulfure $Fe^2S$ s'obtient en soumettant à l'action de l'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, le sulfate de protoxyde de fer anhydre ; ce sulfure est aussi décomposé par les acides :

$$Fe^2S + 2(SO^3,HO) = 2(FeO,SO^3) + H + HS.$$

### PROTOSULFURE DE FER. FeS.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fe . . . . . | 350,00 | . . . . . | 63,63 |
| S. . . . . | 200,00 | . . . . . | 36,37 |
| | 550,00 | | 100,00 |

Ce sulfure s'obtient artificiellement en chauffant en vase clos un mélange de soufre et de fer en lames minces ; le métal se recouvre d'un corps à reflet métallique, cassant, qui est le protosulfure de fer. Il renferme presque toujours un excès de soufre qu'on lui enlève en le chauffant au feu de forge dans un creuset brasqué ; le soufre en excès se transforme en sulfure de carbone.

On prépare le protosulfure de fer hydraté, en précipitant un sel de protoxyde de fer par un sulfure alcalin : $FeO,SO^3 + KS = KO,SO^3 + FeS$.

Ce corps est noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins ; cette dissolution est d'un beau vert.

Exposé à l'air, il absorbe l'oxygène et se transforme en sulfate de fer.

Le protosulfure de fer est assez rare dans la nature : il se rencontre quelquefois dans les mines de houille, où sa présence occasionne des ac-

cidents ; il produit, en effet, en s'oxydant à l'air, assez de chaleur pour enflammer le charbon de terre ; on cite plusieurs exemples d'incendies de mines ou de masses de houille qu'on doit attribuer à la présence du protosulfure de fer.

On a analysé une pyrite du Brésil qui était presque entièrement formée de protosulfure de fer FeS et ne contenait que 3 centièmes de persulfure. Cette pyrite était facilement attaquable, même à froid, par les acides chlorhydrique et sulfurique faibles qui en dégageaient en abondance de l'hydrogène sulfuré. (M. Berthier.)

On trouve souvent le protosulfure de fer associé au sulfure de cuivre, et formant ainsi le *cuivre panaché* des minéralogistes.

Le soufre et le fer peuvent agir l'un sur l'autre à la température ordinaire, sous l'influence de l'humidité, et donner naissance à du sulfure de fer qui est éminemment inflammable. On obtient ce sulfure en mêlant dans un ballon 60 parties de limaille de fer, 40 parties de soufre et la quantité d'eau nécessaire pour en faire une pâte consistante ; le fer et le soufre s'unissent, et cette combinaison produit assez de chaleur pour volatiliser une partie de l'eau. Si le sulfure ainsi formé est exposé ensuite à l'air, il s'enflamme en dégageant de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau ; lorsqu'on le recouvre de sable, il donne lieu à des phénomènes d'apparence volcanique et projette le sable : ce qui a fait donner à cette préparation le nom de *volcan de Lémery*, du nom de l'auteur de sa découverte.

### SESQUISULFURE DE FER. $Fe^2S^3$.

On prépare ce sulfure en faisant passer, à la température de 100°, un courant d'acide sulfhydrique sur du sesqui-oxyde de fer.

Le sesquisulfure de fer est d'une couleur grisâtre, tirant sur le jaune ; il n'est pas attirable à l'aimant ; il se décompose par l'action de la chaleur en dégageant du soufre et se transforme ainsi en pyrite magnétique.

On peut le préparer par voie humide, en versant un sel de sesqui-oxyde de fer dans un sulfure alcalin.

Ce sulfure se trouve dans la nature uni au protosulfure de cuivre ; il forme ainsi la *pyrite cuivreuse*, qui est le minerai de cuivre le plus abondant.

### BISULFURE DE FER. $FeS^2$.

| | | |
|---|---|---|
| Fe. . . . . | 350,00 . . . . . | 46,66 |
| $S^2$. . . . . | 400,00 . . . . . | 53,34 |
| | 750,00 | 100,00 |

Ce composé est le plus important de tous les sulfures de fer. Il est souvent nommé *pyrite martiale*.

On l'obtient artificiellement en chauffant avec précaution le protosulfure de fer avec la moitié de son poids de soufre.

On a préparé le bisulfure de fer cristallisé en petits octaèdres d'un jaune de laiton, en mêlant de l'oxyde de fer, du soufre et du sel ammoniac, et en chauffant le mélange au bain de sable à une température assez élevée pour volatiliser le sel ammoniac. (M. Wœhler.)

On produit aussi du bisulfure de fer en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur du peroxyde de fer porté à une température supérieure à 100°. Si l'on opère sur de l'oxyde de fer cristallisé, le sulfure conserve la forme cristalline de l'oxyde. Cette transformation s'effectue souvent dans la nature ; on lui donne le nom d'*épigénie*. Le phénomène inverse peut également se présenter ; on trouve le sulfure de fer transformé en oxyde et ayant conservé la forme de la pyrite.

On a pu reproduire la pyrite cristallisée au moyen des décompositions lentes opérées par les courants électriques. (M. Becquerel.)

Le bisulfure de fer se trouve ordinairement cristallisé en cubes ou en dodécaèdres.

La pyrite est d'un jaune de laiton; sa densité est 4,981; elle est assez dure pour faire feu au briquet. Lorsqu'on la calcine à l'abri de l'air, elle perd une partie de son soufre et se transforme en pyrite magnétique. Grillée au contact de l'air, elle dégage de l'acide sulfureux, et se change en peroxyde de fer. Quelques variétés de pyrite se conservent à l'air sans altération ; mais d'autres s'effleurissent rapidement, en absorbant de l'oxygène, et se transforment en sulfate de fer et en acide sulfurique :

$$FeS^2 + O^7 = FeO,SO^3 + SO^3.$$

La pyrite qui s'effleurit le plus facilement est la *pyrite blanche*. Cette propriété est attribuée généralement à la présence d'une petite quantité de protosulfure ou de sesquisulfure de fer. La forme de la pyrite blanche est le prisme droit rhomboïdal.

La pyrite n'est attaquée que par l'acide azotique, l'eau régale et l'acide sulfurique concentré et bouillant.

**Usages.**

Les pyrites sont employées dans certaines localités pour la fabrication de l'acide sulfurique : lorsqu'on les grille à l'air, elles donnent de l'acide sulfureux que l'on fait arriver dans des chambres de plomb. Les pyrites peuvent servir aussi à la préparation du soufre ; quand on les soumet à la distillation, elles se changent en pyrite magnétique en dégageant du soufre; le résidu fixe, exposé à l'air, se transforme en sulfate de fer (vitriol vert).

---

### PYRITE MAGNÉTIQUE $Fe^7S^8$.

| | | |
|---|---|---|
| $Fe^7$ | 2450,00 | 60,49 |
| $S^8$ | 1600,00 | 30,51 |
| | 4050,00 | 100,00 |

La nature présente une variété de sulfure de fer, qui est attirable à l'aimant ; on la nomme *pyrite magnétique*. On peut la considérer comme une combinaison du protosulfure de fer avec le bisulfure ou avec le sesquisulfure : $Fe^7S^8 = FeS^2,6FeS = Fe^2S^3,5FeS$.

La pyrite magnétique est le plus stable de tous les sulfures de fer ; elle peut être obtenue artificiellement par l'une des méthodes suivantes :

1° En chauffant fortement de l'oxyde des battitures ou tout autre oxyde de fer avec un excès de soufre.

2° En portant du fer au rouge blanc, et le mettant alors en contact avec du soufre : si l'on applique un canon de soufre sur une barre de fer chauffée au rouge blanc, le sulfure de fer qui se forme entre en fusion et s'écoule, et la barre finit par être percée. On emploie quelquefois ce procédé pour percer le fer.

3° En chauffant du fer jusqu'au rouge blanc, et introduisant le métal dans un creuset qui contient du soufre en fusion, il se forme du sulfure de fer qui tombe au fond du creuset.

Le sulfure de fer artificiel sert souvent dans les laboratoires pour préparer l'acide sulfhydrique ; on le traite alors par l'acide sulfurique étendu. Si le sulfure contient du fer libre, il se dégage un mélange d'hydrogène et d'acide sulfhydrique :

$$Fe^7S^8 + 2Fe + 9(SO^3,HO) = 9(FeO,SO^3) + 8HS + H.$$

On a signalé l'existence d'une variété de pyrite magnétique qui a pour formule $Fe^3S^4$, et que l'on peut considérer aussi comme une combinaison de protosulfure et de bisulfure, ou de sesquisulfure :

$$Fe^3S^4 = (FeS)^2,FeS^2 = FeS,Fe^2S^3. \text{ (M. Stromeyer.)}$$

### PERSULFURE DE FER. $FeS^3$.

On obtient un sulfure de fer correspondant à l'acide ferrique en faisant passer de l'acide sulfhydrique dans du ferrate de potasse contenant un excès d'alcali ; le sulfure de fer $FeS^3$ forme alors avec le sulfure de potassium une combinaison soluble, dont la couleur est d'un vert foncé. Lorsqu'on essaie d'isoler le persulfure de fer, il se décompose en sesquisulfure de fer et en soufre, comme l'acide ferrique en sesqui-oxyde de fer et en oxygène.

### PHOSPHURES DE FER.

Le phosphore se combine facilement avec le fer, et donne un composé gris, fusible, excessivement dur et susceptible de recevoir un beau poli.

On prépare le phosphure de fer en calcinant 4 parties de limaille de fer avec 5 parties d'os calcinés, 1 partie de charbon et 2 1/2 parties de sable. Le sable est destiné à former du silicate de chaux avec la chaux du phosphate.

Le phosphure de fer peut encore être obtenu en chauffant au feu de forge, dans un creuset brasqué, le phosphate de protoxyde de fer préalablement mêlé avec le quart de son poids de charbon. La composition du phosphure de fer correspond à la formule $Fe^4Ph$.

On obtient un phosphure de fer représenté par la formule $Fe^3Ph^2$ quand on chauffe de la pyrite pulvérisée dans un courant d'hydrogène phosphoré. Il se dégage de l'acide sulfhydrique et la pyrite se change en un corps noir, pulvérulent, complétement insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau régale. (M. H. Rose.)

Le phosphure de fer n'est pas magnétique. Il suffit d'introduire une petite quantité de ce corps dans le fer, même le plus malléable, pour le rendre très cassant à froid. Tous les minerais qui contiennent du phosphate de fer donnent une fonte qui peut être employée à la confection des objets moulés, mais qui ne peut servir à préparer du fer en barres.

### ARSÉNIURES DE FER.

L'arsenic et le fer se combinent en plusieurs proportions, et forment des composés plus cassants, plus durs et plus fusibles que le fer.

On rencontre dans la nature un proto-arséniure FeAs, mélangé à la pyrite.

Mais l'arséniure le plus abondant a pour composition $Fe^2As^3$; il correspond au sesqui-oxyde de fer.

Le minéral connu sous le nom de *fer arsenical* est presque toujours formé de sesqui-arséniure.

Il existe aussi un bi-arséniure de fer : $FeAs^2$.

Le *mispikel* est un sulfo-arséniure de fer; il a pour formule :

$$Fe^2As^2S^2 = FeS^2,FeAs^2.$$

Il cristallise en prismes droits; sa densité est exprimée par 6,52; il se trouve dans les terrains primitifs.

### BORURE DE FER.

Ce corps s'obtient en réduisant le borate de fer par l'hydrogène. Il est blanc, très dur et présente l'aspect de l'argent.

### SILICIURE DE FER.

Le silicium se combine facilement avec le fer, et ne paraît pas nuire à sa ductilité. On obtient un siliciure de fer en chauffant du fer avec du charbon et de la silice. Ce composé ne s'altère pas à l'air, quand la proportion du silicium ne dépasse pas 5 à 6 pour 100.

Le fer chauffé avec un mélange de charbon et de silice peut contenir jusqu'à 9 ou 10 pour 100 de silicium. (Berzelius.)

Le siliciure de fer existe dans presque toutes les fontes, dans les aciers et les fers du commerce.

### ALLIAGE DE MANGANÈSE ET DE FER.

Le fer s'unit facilement au manganèse. Cet alliage est blanc, plus dur que le fer. Un fer manganésifère convient surtout à la fabrication de l'acier.

---

### AZOTATE DE PROTOXYDE DE FER. $FeO,AzO^5$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| FeO | 450,00 | | 40,00 |
| $AzO^5$ | 675,00 | | 60,00 |
| | 1125,00 | | 100,00 |

Ce sel est peu stable, d'une couleur verdâtre; il cristallise difficilement. L'ébullition le transforme en un sel basique de sesqui-oxyde de fer insoluble; on ne peut concentrer sa dissolution que dans le vide, à une basse température.

On le prépare en dissolvant le protosulfure de fer dans l'acide azotique étendu et froid, ou en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'azotate de sesqui-oxyde de fer.

La limaille de fer se dissout dans l'acide azotique étendu sans dégager de gaz; il se produit alors de l'azotate de sesqui-oxyde de fer, et un sel double formé d'équivalents égaux d'azotate de protoxyde de fer et d'azotate d'ammoniaque.

On peut obtenir encore l'azotate de protoxyde de fer, en précipitant le sulfate de protoxyde de fer par l'azotate de plomb ou de baryte; il se forme du sulfate de plomb ou du sulfate de baryte insolubles, et de l'azotate de protoxyde de fer soluble.

---

### AZOTATE DE SESQUI-OXYDE DE FER. $Fe^2O^3,3AzO^5$.

| | | |
|---|---|---|
| $Fe^2O^3$ | 1000,00 | 33,05 |
| $3AzO^5$ | 2025,00 | 66,95 |
| | 3025,00 | 100,00 |

L'azotate de sesqui-oxyde de fer se prépare en attaquant à chaud le fer par l'acide azotique, ou en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxyde de fer dans ce même acide.

Il cristallise en prismes rectangulaires à 4 pans, incolores ou légèrement jaunâtres, facilement décomposables par la chaleur.

Lorsqu'on décompose incomplétement ce sel par une dissolution de potasse, ou quand on le soumet à une ébullition prolongée avec de l'eau, on forme des sous-azotates insolubles ou peu solubles, dont la composition n'a pas été déterminée exactement. On obtient encore un sous-azotate de fer en traitant l'acide azotique par un excès de fer métallique; il se produit un précipité ocreux qui se dissout lentement dans un excès d'acide.

Il existe plusieurs azotates doubles de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer.

---

### SULFATE DE PROTOXYDE DE FER. $FeO,SO^3$.

| | | |
|---|---|---|
| FeO | 450,00 | 47,37 |
| $SO^3$ | 500,00 | 52,63 |
| | 950,00 | 100,00 |

L'acide sulfurique ne se combine qu'en une seule proportion avec le protoxyde de fer; ce sulfate est neutre; on le nomme souvent dans le commerce *couperose verte*, *vitriol vert*.

Le sulfate de fer a une saveur styptique; il n'est pas vénéneux; il est soluble dans l'eau et cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qui contiennent 45,5 pour 100 d'eau, ou 7 équivalents.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100 parties de sulfate de fer se dissolvent dans | | 164 | parties d'eau à | 10° |
| — | — | 143 | — | 15° |
| — | — | 87 | — | 24° |
| — | — | 66 | — | 43° |
| — | — | 44 | — | 46° |
| — | — | 38 | — | 60° |
| — | — | 37 | — | 84° |
| — | — | 27 | — | 90° |
| — | — | 30 | — | 100° |

(MM. Brandes et Firnhaber.)

Quand le sulfate de fer cristallise à la température de 80° en présence d'un excès d'acide, il ne retient plus que 3 équivalents d'eau.

Lorsqu'on chauffe à 100° le sulfate de fer, il perd 6 équivalents d'eau, mais le 7e équivalent résiste à cette température, et n'est expulsé que par une chaleur plus forte ; le sel devient alors d'un blanc grisâtre, et reprend sa couleur verte en présence de l'eau. On obtient le sulfate de fer sous la forme d'une poudre blanche cristalline, quand on verse dans sa dissolution de l'alcool ou de l'acide sulfurique concentré ; ce précipité retient 1 équivalent d'eau.

Le sulfate de protoxyde de fer qui est exempt de sulfate de sesqui-oxyde et que l'on a fait cristalliser dans des liqueurs bien neutres, présente la couleur bleu verdâtre du béril.

Il existe dans le commerce trois variétés de sulfate de fer. La première, d'un bleu un peu verdâtre, se produit lorsqu'on fait cristalliser ce sel dans des liqueurs acides; la seconde, d'un vert pâle, se forme dans des liqueurs neutres, et la dernière, d'un vert-émeraude, prend naissance dans des liqueurs qui contiennent beaucoup de sulfate de sesqui-oxyde de fer.

Le sulfate de fer maintenu au rouge sombre se décompose en donnant du peroxyde de fer, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre : $2(FeO,SO^3) = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3$. Comme on n'arrive jamais, dans l'industrie, à dessécher complétement le sulfate de fer, l'acide sulfurique qui se dégage dans cette calcination retient toujours une certaine quantité d'eau. (Voy. *Acide sulfurique de Nordhausen.*)

Une dissolution de sulfate de fer exposée à l'air absorbe de l'oxygène, devient d'un vert foncé, et laisse bientôt déposer un sulfate de peroxyde de fer basique, qui a pour formule : $(Fe^2O^3)^2,SO^3$. La liqueur retient un sel de fer dont la base est l'oxyde de fer magnétique $FeO,Fe^2O^3$. Lorsque l'action de l'air se prolonge, le sulfate de fer peut se transformer complétement en un mélange de deux sulfates de sesqui-oxyde, l'un neutre, et l'autre basique.

Les cristaux de sulfate de fer exposés à l'air perdent en peu de temps leur transparence, deviennent ocreux, et se recouvrent de sulfate basique de sesqui-oxyde de fer : $(Fe^2O^3)^2,SO^3$.

Tous les corps oxydants, tels que le chlore, les acides hypo-azotique et azotique, transforment le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de peroxyde.

Le sulfate de fer absorbe très facilement le deutoxyde d'azote en prenant une couleur brune ; cette absorption a lieu généralement pour tous les sels de fer au minimum ; la quantité de gaz absorbée est telle, que le protoxyde du sel de fer pourrait être transformé en sesqui-oxyde par l'oxygène du deutoxyde d'azote. Il se forme dans ce cas une combinaison peu stable, qui dégage du deutoxyde d'azote lorsqu'on la soumet à une évaporation dans le vide, et qui produit un dégagement d'ammoniaque quand on la traite par les alcalis. (M. Péligot.)

### Préparation.

On peut obtenir le sulfate de protoxyde de fer, en traitant le fer par l'acide sulfurique étendu : $SO^3,HO + Fe = H + FeO,SO^3$.

Mais on prépare ordinairement ce sel en exposant à l'air des pyrites efflorescentes, ou des pyrites préalablement grillées, qui absorbent l'oxygène et se transforment en sulfate de protoxyde de fer.

Comme dans cette oxydation il se forme une quantité d'acide sulfurique plus que suffisante pour saturer le protoxyde de fer, l'excès d'acide se combine avec l'alumine contenue dans l'argile mélangée à la pyrite, et forme du sulfate d'alumine :

$$3FeS^2 + Al^2O^3 + O^{21} = 3(FeO,SO^3) + Al^2O^3,3SO^3.$$

Lorsque la sulfatisation est complète, on reprend la masse par l'eau, et l'on évapore la liqueur, qui laisse déposer des cristaux de sulfate de protoxyde de fer. Le sulfate d'alumine reste dans les eaux mères ; il est converti en alun au moyen du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque. (Voy. *Alun.*)

Le sulfate de fer du commerce n'est pas pur, il contient ordinairement des sels de cuivre, de zinc, de manganèse, d'alumine, de magnésie et de chaux. Pour le débarrasser du cuivre, on plonge dans sa dissolution des lames de fer qui précipitent le cuivre. Il est fort difficile de séparer les autres sels, qui sont presque tous isomorphes avec le sulfate de protoxyde de fer.

### Usages.

Le sulfate de fer est employé pour produire l'acide sulfurique de Nordhausen et le colcothar. Il sert à *monter* les cuves d'indigo et à précipiter l'or de sa dissolution dans l'eau régale; il entre dans la préparation des fonds noirs en teinture et dans celle d'un grand nombre de mordants et de couleurs ferrugineuses ; il est employé pour la fabrication du bleu de Prusse.

Le sulfate de fer se combine directement avec plusieurs autres sulfates, et particulièrement avec les sulfates de potasse, de soude, d'ammoniaque et de protoxyde de manganèse. Ces sels doubles sont formés d'équivalents égaux de chacun des deux sulfates.

Le sulfate de fer et de potasse a pour formule : $(KO,SO^3),(FeO,SO^3),6HO$. Il est isomorphe avec les sels doubles formés par le sulfate de potasse et les sulfates de magnésie, de zinc, de cobalt, de nickel et de protoxyde de manganèse. Il cristallise avec 4 équivalents d'eau lorsqu'il se dépose d'une dissolution qui contient un excès d'acide sulfurique.

Les sulfates doubles de fer et de soude, de fer et de manganèse, sont représentés par les formules suivantes :

$$(NaO,SO^3),(FeO,SO^3),4HO;$$
$$(MnO,SO^3),(FeO,SO^3),4HO.$$

---

### SULFATE DE SESQUI-OXYDE DE FER. $Fe^2O^3,(SO^3)^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Fe^2O^3$ | 1000,00 | | 40,00 |
| $3SO^3$ | 1500,00 | | 60,00 |
| | 2500,00 | | 100,00 |

Ce sel est soluble dans l'eau, mais il se dissout lentement lorsqu'il a été desséché ; la présence d'une très petite quantité de sulfate de protoxyde de fer hâte beaucoup la dissolution du sulfate de peroxyde. (M. Barreswil.)

Il se décompose par la chaleur en dégageant de l'acide sulfurique anhydre ; en traitant de la fabrication de l'acide de Nordhausen, nous avons dit qu'on laisse le sulfate de protoxyde de fer exposé à l'air, afin de le transformer en sulfate de sesqui-oxyde, qui produit par la calcination plus d'acide sulfurique que le sulfate de protoxyde.

La dissolution du sulfate neutre de sesqui-oxyde de fer se décompose par une longue ébullition et laisse déposer un sous-sel hydraté. (M. Scheerer.)

Quand on verse goutte à goutte un carbonate alcalin dans une dissolution de sulfate de sesqui-oxyde de fer, il se forme un précipité qui paraît être un carbonate de sesqui-oxyde de fer ; mais ce précipité se redissout presque aussitôt avec une vive effervescence, et la liqueur prend une teinte plus foncée ; au bout de quelque temps, il se fait un précipité jaune qui a pour composition : $(Fe^2O^3)^3,SO^3,6HO$. Une nouvelle addition de carbonate alcalin précipite un sel basique formé de 3 équivalents de sulfate tribasique, et de 2 équivalents d'hydrate de sesqui-oxyde de fer contenant 3 équivalents d'eau ; ce dernier composé se change lui-même en hydrate de sesqui-oxyde quand on ajoute un grand excès de carbonate alcalin. (M. Soubeiran.)

#### Préparation.

On obtient le sulfate de sesqui-oxyde de fer en traitant le colcothar par l'acide sulfurique concentré et en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, pour chasser l'excès d'acide.

On le prépare ordinairement en dissolvant dans l'eau le sulfate de protoxyde de fer, et le suroxydant par un léger excès d'acide azotique. La liqueur évaporée avec de l'acide sulfurique laisse un résidu d'un blanc

jaunâtre, qu'on chauffe dans une capsule de porcelaine ou de platine jusqu'à ce qu'il ne répande plus de vapeurs d'acide sulfurique. Les formules suivantes indiquent que lorsqu'on suroxyde 2 équivalents de sulfate de protoxyde de fer, il faut ajouter 1 équivalent d'acide sulfurique pour obtenir du sulfate neutre de sesqui-oxyde de fer :

$$2(FeO,SO^3) + O = Fe^2O^3,(SO^3)^2;$$
$$Fe^2O^3,2SO^3 + SO^3 = Fe^2O^3,(SO^3)^3.$$

Cette observation n'est pas particulière au sulfate de fer ; elle s'applique à tous les sels de protoxyde de fer ; et l'on peut dire, d'une manière générale, que l'oxydation d'un sel de protoxyde de fer nécessite une nouvelle quantité d'acide pour que le sel de sesqui-oxyde soit neutre.

Il existe au Chili un sulfate de sesqui-oxyde de fer naturel qui a pour formule : $Fe^2O^3,(SO^3)^3,9HO$, et qui est identique avec le sel neutre qu'on produit artificiellement. (M. H. Rose.)

### SULFATES DE PEROXYDE DE FER BASIQUES.

Nous signalerons plusieurs sulfates de peroxyde de fer basiques :

1° Un sel basique obtenu en faisant digérer le sel neutre avec un excès d'hydrate de peroxyde de fer ; l'analyse de ce sel a conduit à la formule : $Fe^2O^3,2SO^3$. (M. Maus.)

2° Un sel basique $Fe^2O^3,SO^3$, préparé en faisant bouillir une dissolution de sous-sulfate de potasse et de fer. (M. Soubeiran.)

3° Le dépôt ocreux qui se forme lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, et qui a pour formule : $(Fe^2O^3)^2,SO^3$. On obtient le même sel en précipitant incomplétement, par un alcali, le sulfate neutre de sesqui-oxyde de fer.

4° Le précipité qui se forme lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfate neutre de sesqui-oxyde de fer, et qui a pour formule : $(Fe^2O^3)^2,SO^3$.

L'acide sulfurique paraît se combiner encore en d'autres proportions avec le sesqui-oxyde de fer pour former des sels basiques.

Le sous-sulfate de peroxyde de fer, $(Fe^2O^3)^2,SO^3$, est employé dans la peinture sur verre et sur porcelaine.

### ALUNS DE FER.

Le sulfate de sesqui-oxyde de fer forme avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque des sels doubles qui correspondent par leur composition à l'alun ordinaire. On prépare directement ces aluns en mêlant, dans la proportion d'équivalents égaux, les dissolutions chaudes et concentrées des sels qui les constituent. On obtient des octaèdres volumineux, incolores ou légèrement rosés, qu'on distingue des autres aluns en ce que l'ammoniaque forme dans leurs dissolutions un précipité jaune d'hy-

drate de sesqui-oxyde de fer, et le cyanoferrure de potassium un précipité abondant de bleu de Prusse.

On peut former des aluns de fer basiques en ajoutant à une dissolution neutre de sulfate de sesqui-oxyde de fer de la potasse ou de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité ne se dissolve plus ; en faisant évaporer les liqueurs on obtient des sels qui sont représentés par les formules suivantes :

$$(KO,SO^3)^2,(Fe^2O^3,2SO^3),6HO;$$
$$(AzH^3,HO,SO^3)^2,(Fe^2O^3,2SO^3),6HO. \text{ (M. Maus.)}$$

### SULFATE DE FER FORMÉ PAR L'OXYDE MAGNÉTIQUE.

Ce sel prend naissance lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, ou quand on dissout dans l'acide sulfurique de l'oxyde magnétique hydraté.

Il est d'un jaune rougeâtre assez foncé ; lorsqu'on le traite par la potasse, il donne un précipité vert foncé d'oxyde magnétique hydraté, et non un mélange de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer ; ce qui semble prouver qu'il est formé réellement par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'oxyde de fer magnétique.

Les sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions. On a décrit un sulfate double qui avait pour formule $(FeO,SO^3)^3,(Fe^2O^3,3SO^3)^2,4HO$. (M. Abich.)

Le même composé a été obtenu en traitant à une basse température, par l'acide sulfurique concentré, une dissolution contenant des sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer dans la proportion de 3 équivalents du premier et 2 équivalents du second. Il se forme un précipité qui est très instable. Dans ce sel de fer, le protoxyde et le sesqui-oxyde de fer se trouvent dans le même rapport que les deux cyanures de fer dans le bleu de Prusse. (M. Barreswil.)

On a trouvé dans le minerai de cuivre de Fahlun de petits cristaux rouges dont la composition correspondait à la formule suivante :

$$[(FeO)^3,(SO^3)^2],[(Fe^2O^3)^3,(SO^3)^6],36HO. \text{ (Berzelius).}$$

### SULFITE ET HYPOSULFITE DE PROTOXYDE DE FER. $FeO,SO^2$. — $FeO,S^2O^2$.

Le fer se dissout rapidement dans l'acide sulfureux étendu d'eau, sans dégager de gaz. Si l'on opère à l'abri de l'air, on obtient un mélange de sulfite et d'hyposulfite de protoxyde de fer ; mais sous l'influence de l'air, l'hyposulfite se transforme en tétrathionate de fer ; ce dernier sel peut se dédoubler ensuite en sulfate de fer, en soufre et en acide sulfureux :

$$FeO,S^4O^5 = FeO,SO^3 + SO^2 + 2S. \text{ (MM. Fordos et Gélis.)}$$

### CARBONATE DE FER. $FeO,CO^2$.

| | | |
|---|---|---|
| FeO | 450,00 | 62,07 |
| $CO^2$ | 275,00 | 37,93 |
| | 725,00 | 100,00 |

Le carbonate de protoxyde de fer est insoluble dans l'eau ; on le prépare par double décomposition en traitant un sel de protoxyde de fer par un carbonate alcalin. Il est d'un blanc jaunâtre, et se transforme à l'air en hydrate de sesqui-oxyde de fer.

On obtient le carbonate de protoxyde de fer en petits cristaux en chauffant à 150° dans un tube fermé aux deux bouts, un mélange de carbonate de chaux et de protochlorure de fer, ou en décomposant, dans les mêmes circonstances, le sulfate de fer par le carbonate de soude. Des procédés analogues peuvent être appliqués à la reproduction d'un certain nombre de minéraux. (M. DE SÉNARMONT.)

Le carbonate de fer est soluble dans une eau qui contient de l'acide carbonique. La plupart des eaux ferrugineuses renferment du carbonate de fer dissous dans de l'acide carbonique.

On trouve le carbonate de fer dans la nature. Il est souvent cristallisé en rhomboèdres, et porte le nom de *fer spathique*. Il est ordinairement mélangé de carbonates de manganèse, de magnésie ou de chaux.

Le carbonate de fer est considéré comme un excellent minerai de fer. Il se trouve en rognons ou en amas au milieu des terrains houillers. Il constitue presque tous les minerais de fer que l'on exploite en Angleterre.

Les cristaux de fer spathique présentent la propriété singulière de n'être attaqués qu'avec une extrême lenteur par les acides, même concentrés. La chaleur les décompose ; il se dégage un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et il reste un oxyde de fer intermédiaire.

### CARBONATE DE PEROXYDE DE FER.

L'existence de ce sel est douteuse ; ou du moins le carbonate de peroxyde de fer est très instable : lorsqu'on verse un carbonate alcalin dans un sel de sesqui-oxyde de fer, il se forme presque aussitôt un précipité d'hydrate de sesqui-oxyde de fer, et de l'acide carbonique se dégage.

Cependant le carbonate de sesqui-oxyde de fer forme avec les carbonates alcalins des sels doubles assez stables. Les bicarbonates de potasse et de soude dissolvent l'hydrate de sesqui-oxyde de fer ; on obtient ainsi des dissolutions rouges que l'ébullition ne décompose pas, et dont on ne sépare le peroxyde de fer que par les alcalis caustiques. L'azotate de peroxyde de fer mêlé avec un excès de carbonate de potasse produit une liqueur d'un rouge foncé, dans laquelle on peut supposer l'existence d'un carbonate double de potasse et de sesqui-oxyde de fer.

## PHOSPHATES DE FER.

### PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER. $(FeO)^2,HO,PhO^5$.

On obtient ce sel sous la forme d'une poudre blanche et demi-transparente, en précipitant un sel de protoxyde de fer par le phosphate de soude ordinaire, et en filtrant la liqueur avant que tout le protoxyde de fer soit précipité; le phosphate de fer reste sur le filtre; la liqueur claire, abandonnée au contact de l'air, laisse déposer un précipité qui prend rapidement une teinte d'un gris bleuâtre, et dont la composition n'a pas été déterminée.

Le phosphate de protoxyde de fer $(FeO)^3,PhO^5$, se prépare en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate de soude $(NaO)^3,PhO^5$ dans un sel de fer au minimum. Ce phosphate bleuit rapidement à l'air et s'y change en un phosphate double de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer.

L'eau chargée d'acide carbonique dissout environ 0,001 de son poids de phosphate de protoxyde de fer. La quantité de phosphate dissous peut devenir presque double lorsque l'eau contient 0,002 d'acide acétique. (M. I. Pierre.)

### PHOSPHATES DE SESQUI-OXYDE DE FER.

Il existe un phosphate neutre et plusieurs phosphates basiques de sesqui-oxyde de fer.

Le précipité blanc, insoluble, inaltérable à l'air, qu'on obtient en versant un phosphate soluble dans un sel de peroxyde de fer, est un phosphate basique qui a pour formule : $Fe^2O^3,PhO^5,4HO$. Chauffé au rouge, il se déshydrate et devient brun.

Le phosphate de peroxyde de fer se dissout dans 12 500 fois son poids d'eau chargée d'acide carbonique. (M. I. Pierre.)

Ce phosphate se rencontre dans certains minerais de fer, où sa présence est un inconvénient grave; le phosphore qu'il contient est réduit par le charbon, et passe dans la fonte et dans le fer qu'il rend cassants.

---

## ARSÉNIATES DE FER.

### ARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE FER. $(FeO)^2,AsO^5$.

On obtient ce sel en décomposant un arséniate soluble par un sel de fer au minimum. Il est blanc, mais il passe rapidement au vert sale, en s'oxydant au contact de l'air. L'oxydation s'arrête, comme pour le phosphate, lorsque l'oxyde de fer s'est changé en oxyde magnétique. L'arséniate de protoxyde de fer, chauffé au rouge, se décompose en acide arsénieux qui se sublime, et en arséniate basique de sesqui-oxyde de fer.

### ARSÉNIATES DE PEROXYDE DE FER.

L'arséniate de peroxyde de fer, $(Fe^2O^3)^2,(AsO^5)^3,12HO$, est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, qu'on obtient par double décomposition. Ce composé est soluble dans l'ammoniaque et donne ainsi une liqueur rouge.

On trouve dans la nature plusieurs arséniates basiques de peroxyde de fer.

### ARSÉNITES DE FER.

Lorsqu'on agite une dissolution d'acide arsénieux avec de l'hydrate de sesqui-oxyde de fer récemment précipité, il se forme un sous-arsénite insoluble; la liqueur ne contient plus de traces d'acide arsénieux. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'emploi de l'hydrate de sesqui-oxyde de fer comme contre-poison de l'acide arsénieux.

L'arsénite de protoxyde de fer est blanc; il jaunit rapidement au contact de l'air; il est soluble dans l'ammoniaque et dans la potasse.

### BORATE DE PROTOXYDE DE FER.

L'acide borique a peu d'affinité pour les oxydes de fer. Quand on verse du borax dans un sel de fer au minimum, il se forme un précipité qui paraît avoir pour composition $FeO,BO^3$; mais ce précipité se décompose pendant les lavages, et l'eau lui enlève de l'acide borique.

### BORATE DE SESQUI-OXYDE DE FER.

Ce sel se présente sous la forme d'une poudre jaune insoluble, qui brunit par la calcination, et se vitrifie à la température d'un rouge vif.

On l'obtient par double décomposition en précipitant le borax par un sel de fer au maximum.

### SILICATES DE FER.

Le silicate de protoxyde de fer, $(FeO)^3,SiO^3$, se forme pendant l'affinage du fer. Il est très fusible, attaquable par les acides, et se présente tantôt en masses amorphes, tantôt en cristaux gris, d'un éclat métallique.

On trouve quelquefois dans l'intérieur des laves volcaniques un silicate de fer $(FeO)^3,2SiO^3$, d'un blanc grisâtre, qui noircit rapidement au contact de l'air en absorbant à la fois l'oxygène et l'humidité, et se transforme en un silicate double qui a pour formule :

$$(FeO,SiO^3),(Fe^2O^3,SiO^3),6HO.$$

Ce corps présente la même composition que l'*hisingérite* des minéralo-

gistes ; il est beaucoup moins fusible que le silicate tribasique, et se forme quelquefois dans les hauts fourneaux.

La matière d'un gris blanc, connue sous le nom d'*arbre de Mars*, qui entoure au bout de quelque temps un cristal de sulfate de fer plongé dans la *liqueur des cailloux* (mélange de silicate et de carbonate de potasse), est formée de carbonate de potasse et de silicate basique de protoxyde de fer; ce composé a pour formule : $(KO,CO^2),(FeO)^6,SO^3$. (M. Mulder.)

Le silicate neutre de sesqui-oxyde de fer, $Fe^2O^3,(SiO^3)^3,HO$, ou *anthosidérite*, est un minéral fibreux, d'un aspect chatoyant, d'une densité égale à 3,98, plus dur que le feldspath, difficilement fusible.

La silice se trouve souvent en combinaison dans un même minéral, avec le protoxyde et le sesqui-oxyde de fer.

Enfin, on peut préparer par voie sèche plusieurs silicates de protoxyde et sesqui-oxyde de fer, et il existe dans la nature des combinaisons de silicates de sesqui-oxyde de fer avec les silicates de chaux, de magnésie, de manganèse et de soude.

---

## MINÉRAUX DE FER.

Le fer se trouve dans tous les terrains ; on le rencontre dans un grand nombre d'espèces minérales que l'on peut classer de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| FER MÉTALLIQUE. . . . . | Fer météorique. |
| MINÉRAUX OXYGÉNÉS. . . . . | Peroxyde anhydre.<br>Peroxyde hydraté.<br>Oxyde magnétique.<br>Franklinite. |
| MINÉRAUX SULFURÉS ET TELLURÉS. . | Pyrites jaunes et blanches.<br>Pyrites magnétiques.<br>Sulfates.<br>Tellurures. |
| MINÉRAUX PHOSPHORÉS ET ARSÉNIÉS. | Phosphates.<br>Arséniure.<br>Arséniosulfure.<br>Arséniates.<br>Arséniosulfates. |
| MINÉRAUX SILICÉS . . . . . | Silicates très nombreux. |
| MINÉRAUX CARBONÉS. . . . . | Carbonates.<br>Oxalate (humboldtite). |
| MINÉRAUX A ACIDES MÉTALLIQUES . . | Chromites.<br>Tungstates.<br>Tantalites et tantalates.<br>Titanates. |

Nous avons déjà parlé de plusieurs de ces minéraux; mais nous avons maintenant à insister sur leurs propriétés minéralogiques et leur gisement.

### FER NATIF.

Le fer natif contient souvent du quartz, du graphite, et même de l'acier naturel; sa structure est quelquefois cristalline. Sa densité est représentée par 6,71.

Le fer métallique qu'on trouve dans la nature se rencontre généralement dans les pierres météoriques; tantôt il forme la masse entière des aérolithes, tantôt il s'y trouve seulement disséminé.

Les aérolithes contiennent toujours une proportion considérable de fer, et souvent du cobalt, du nickel, du chrôme, du manganèse, de l'étain, du cuivre, du soufre, du carbone, du silicium, du phosphore, et une quantité très faible d'une substance mal définie, qui paraît se comporter comme un nouveau corps simple. (Berzelius.)

Le fer natif en masses présente quelquefois la malléabilité, la ténacité, et même l'aspect du fer ordinaire. On l'a rencontré dans plusieurs localités.

On en a trouvé une masse du poids de 1500 kilogrammes à Olumpa, près de San-Yago, où elle est enfoncée dans un terrain argileux. M. de Humboldt a rencontré des masses de fer natif également très considérables au Pérou et au Brésil.

Les Maures ont exploité pendant longtemps au Sénégal une immense masse de fer natif, qui n'avait besoin que d'être forgée.

On a trouvé à Aken, près de Magdebourg, sous les pavés de la ville, une masse de fer qui pesait 80 kilogrammes, et qui avait les qualités de l'acier.

Nous donnons ici la composition de quelques-unes des masses de fer qu'on a trouvées à la surface de la terre, et dont l'origine est attribuée à des phénomènes astronomiques; on remarquera que tous ces fers contiennent une quantité plus ou moins considérable de nickel.

| | Fer. | Nickel. | Chrôme. | Soufre. | Silice. | Magnésie. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fer de Sibérie, par Klaproth. . . | 98,6 | 1,20 | » | » | » | » |
| Fer de Sibérie, par Berzelius. . . | 89,27 | 10,73 | » | » | » | » |
| Fer de Brahim, par Laugier . . . | 91,50 | 1,50 | 0,50 | 1,00 | 3 | 2,00 |
| Fer de Hrasina, par Holger . . . | 88,16 | 11,84 | » | » | » | » |
| Fer de Santa-Rosa, par M. Boussingault . . . . . | 91,40 | 8,59 | » | » | » | » |
| Fer du Cap, par Wehrle. . . . . | 89,27 | 10,73 | » | » | » | » |
| Fer de Grasse, par M. le duc de Luynes . . . . . | 87,63 | 17,37 | » | » | » | » |

Les pierres qui portent les noms de *pierres météoriques*, *aérolithes*, *bolides*, *pierres tombées du ciel*, *météorites*, ont en général un aspect grisâtre, et sont recouvertes d'une écorce ou croûte noire ordinairement vitreuse et luisante; elles présentent la texture des roches granitoïdes; on a pu retirer des météorites, par des moyens mécaniques, des cristaux de pyroxène, de labrador, de fer sulfuré magnétique, de fer natif, etc. (M. G. Rose.)

On a divisé les météorites en deux classes : la première comprend les pierres alumineuses; la seconde est formée par les pierres météoriques non alumineuses. (M. Dufrénoy.)

Voici la composition de quelques unes de ces pierres :

*Pierre météorique alumineuse tombée à Juvenas et analysée par Laugier.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Silice | 40,0 | Oxyde de manganèse | 6,5 |
| Alumine | 10,4 | Potasse | 0,2 |
| Magnésie | 0,8 | Soufre | 0,5 |
| Chaux | 9,2 | Chrôme | 1,0 |
| Oxyde de fer | 23,5 | Cendre | 0,1 |

*Pierre météorique non alumineuse tombée à l'Aigle, analysée par Vauquelin.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Silice | 54 | Oxyde de fer | 36 |
| Magnésie | 9 | Oxyde de nickel | 3 |
| Chaux | 1 | | |

*Pierre météorique alumineuse tombée à Château-Renard, analysée par M. Dufrénoy.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Silice | 30,13 | Potasse | 0,27 |
| Alumine | 3,82 | Soude | 0,86 |
| Magnésie | 38,13 | Soufre | 0,36 |
| Chaux | 0,14 | Fer | 7,70 |
| Oxyde de fer | 29,44 | Nickel | 1,55 |
| Oxyde de manganèse | traces. | | |

*Pierre météorique non alumineuse tombée à Erxleben, analysée par Stromeyer.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Silice | 36,32 | Alumine | 1,60 |
| Magnésie | 23,58 | Soude | 0,74 |
| Chaux | 1,93 | Soufre | 2,95 |
| Oxyde de fer | 5,58 | Fer | 24,42 |
| Oxyde de manganèse | 0,71 | Nickel | 1,58 |
| Oxyde de chrôme | 0,25 | | |

On a signalé récemment la présence du brôme dans une aérolithe.

### PEROXYDE DE FER ANHYDRE.

Le peroxyde de fer anhydre constitue plusieurs minéraux de fer, dont nous ferons connaître les principales propriétés.

#### *Fer oligiste métalloïde.*

Ses cristaux dérivent d'un rhomboèdre très voisin du cube. Sa densité est égale à 5,22. Il est presque toujours légèrement magnétique, ce qui tient à la présence de traces d'oxyde de fer intermédiaire.

L'île d'Elbe renferme un gisement très considérable de fer oligiste. Cet oxyde se trouve aussi à Framont, dans les Vosges.

Le fer oligiste constitue des dépôts plus ou moins considérables dans les terrains de cristallisation et de transition. Il forme des amas et des filons puissants, et quelquefois des montagnes entières. Il est abondant en France, en Allemagne, en Russie, etc. Il constitue un minerai de fer de bonne qualité.

#### *Fer oligiste spéculaire.*

On désigne sous ce nom des cristaux brillants de peroxyde de fer que l'on trouve parmi les produits volcaniques.

#### *Fer oligiste micacé.*

Ce minéral cristallise en tables hexagonales, douées d'un grand éclat métallique. On peut le diviser en petites paillettes translucides ; sa densité est égale à 5,25.

#### *Hématite rouge.*

L'hématite rouge est en masses mamelonnées fibreuses, d'un rouge sombre, métalliques à la surface et très dures. Elle est employée, à cause de sa dureté, pour faire des brunissoirs.

La densité de l'hématite est environ 5,0; elle contient souvent de l'oxyde de manganèse; elle devient alors presque noire.

#### *Fer oxydé rouge compacte.*

Cet oxyde est en grains arrondis, à cassure fibreuse; sa poussière est rouge. Cette variété est souvent mêlée d'oxyde de manganèse et de peroxyde de fer hydraté.

La *sanguine*, que l'on emploie pour faire des crayons rouges, est du fer oxydé rouge mêlé d'une matière terreuse; c'est cet oxyde qui colore les grès auxquels on a donné le nom de *grès rouges*. Le fer oxydé rouge compacte se trouve dans les mêmes gisements que le fer oligiste ; on le rencontre quelquefois en couches dans les terrains secondaires (Gard et Ardèche).

PEROXYDE DE FER HYDRATÉ. — FER OXYDÉ HYDRATÉ.

Cet oxyde se trouve dans tous les terrains; il est beaucoup plus répandu que l'oxyde anhydre.

Il est brun ou brun jaunâtre; sa poussière, dont la couleur tire sur le jaune, le fait distinguer de l'oxyde anhydre, dont la poussière est rouge; sa densité est 3,922; il perd son eau par la calcination et devient rouge. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et même dans l'acide oxalique. On le trouve très rarement cristallisé; il se présente alors en cubes ou en octaèdres. Cette forme cristalline doit être considérée comme une épigénie provenant de la décomposition de la pyrite jaune $FeS^2$, sous l'influence des agents atmosphériques.

L'hydrate de peroxyde de fer est le plus abondant de tous les minerais de fer; il alimente plus des trois quarts des hauts fourneaux de France.

Il se rencontre en grandes quantités dans plusieurs formations, mais principalement dans le calcaire oolithique et dans une formation plus nouvelle que ces calcaires.

Dans la formation oolithique, les minerais de fer sont stratifiés avec les argiles et les bancs de calcaire; ces minerais ne sont jamais riches, et donnent presque toujours de mauvais fers, parce qu'ils contiennent du phosphore.

Les minerais granulaires de la formation plus moderne remplissent des crevasses ou sont disposés en bancs horizontaux qui alternent avec les argiles, les sables quartzeux et les grès. Il sont rarement calcaires.

On a considéré pendant longtemps les minerais granulaires anhydres ou hydratés comme des *minerais d'alluvion*, parce qu'on pensait qu'ils avaient éprouvé un transport pendant lequel ils s'étaient arrondis; mais il est bien démontré maintenant que ces minerais n'ont pas été roulés, et qu'ils se sont formés par des dépôts successifs autour d'un noyau de quartz ou d'argile.

Ces minerais contiennent depuis 40 jusqu'à 85 pour 100 de peroxyde de fer. La quantité d'eau qu'ils renferment s'élève à 10 ou 15 pour 100; on y trouve quelquefois jusqu'à 15 pour 100 de peroxyde de manganèse, et en outre de la silice et de l'alumine.

On distingue dans l'espèce *fer oxydé hydraté* les variétés suivantes :

*Hématite brune.*

Ce minerai est analogue, sauf la couleur, à l'hématite rouge : il se trouve en concrétions sous la forme de stalactites et de rognons; il est d'un brun noirâtre. Il forme des filons puissants dans les terrains anciens et dans les terrains de transition. Les Pyrénées offrent de beaux gisements d'hématite brune.

*Fer oxydé géodique. — Œtite.*

Ce minerai constitue des rognons, des boules informes. Le centre de ces boules est souvent occupé par un noyau d'argile endurcie par un ciment ferrugineux.

La formation de ce corps est due sans doute à des infiltrations ferrugineuses qui ont déposé du peroxyde de fer hydraté autour d'une masse d'argile qui, en se desséchant, a formé un noyau solide.

*Minerai de fer en grains.*

Ce minerai se présente sous la forme de petits grains sphériques, composés ordinairement de couches concentriques.

Les minerais en grains forment la richesse en fer des départements du centre de la France. Ils appartiennent aux terrains tertiaires moyens, qui recouvrent les plateaux du calcaire jurassique et de la craie ; on les désigne improprement sous le nom de *minerais d'alluvion.*

*Minerai de fer oolithique.*

Ce minerai se compose de grains très petits, soudés ordinairement ensemble, et constituant des roches que l'on a désignées sous le nom d'*oolithes*, en les comparant aux œufs de poisson. Le minerai de fer oolithique est formé en grande partie d'hydrate de peroxyde de fer mélangé d'une certaine quantité de silicate et d'aluminate de fer.

OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE. — FER OXYDULÉ.

Cet oxyde forme souvent des couches très épaisses dans les terrains anciens ; il est presque toujours accompagné de roches talqueuses, serpentineuses et amphiboliques.

Lorsqu'il est pur, il est d'un noir grisâtre, magnétique, et le plus souvent magnéti-polaire. Sa densité est 5,09 ; il cristallise en octaèdres ; il est faiblement attaqué par l'acide azotique, mais il se dissout très facilement dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau régale.

Lorsqu'il est pur comme celui que l'on trouve en Suède, il contient 31 pour 100 de protoxyde de fer et 69 de peroxyde. Il constitue un excellent minerai de fer.

*Franklinite.*

Ce corps ressemble beaucoup à l'oxyde magnétique ; il est ordinairement en masses amorphes, présentant quelques faces cristallines qui appartiennent à un octaèdre régulier. Il est magnétique, mais non magnéti-polaire, et présente la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Peroxyde de fer. . . . . | 66 |
| Oxyde rouge de manganèse . . . . . | 16 |
| Oxyde de zinc. . . . . | 17 |
| | 99 |

### SULFURES DE FER.

On rencontre en abondance dans la nature des combinaisons de fer et de soufre qui ont été décrites avec détail à l'article *Sulfures de fer*. On distingue principalement le *fer sulfuré jaune* (*pyrite jaune*), et la *pyrite magnétique*.

### PHOSPHATES DE FER.

Il existe plusieurs phosphates de fer natifs ; ces minéraux sont ordinairement à base de protoxyde : on en cite cependant qui contiennent du peroxyde de fer.

### SILICATES DE FER.

Le protoxyde et le peroxyde de fer, seuls ou associés à d'autres bases, forment avec la silice des minéraux très différents, parmi lesquels on distingue la *chloropale*, les *grenats*, etc. Quelques uns de ces silicates sont exploités comme minerais.

### CARBONATE DE FER.

On distingue deux variétés principales de fer carbonaté : le *fer carbonaté cristallin* ou *fer spathique*, et le *fer carbonaté compacte*.

#### *Fer spathique.*

Ce corps n'existe que dans les terrains primitifs et de transition (Isère, Styrie, Westphalie) ; il est d'un blanc jaunâtre ; il cristallise en rhomboèdres. Sa densité est 3,8.

Le carbonate de fer natif contient toujours des carbonates de manganèse et de magnésie ; il n'est pas attaquable par l'acide acétique, et se dissout lentement dans les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique.

Le fer spathique est décomposé par la chaleur blanche. Il s'altère lentement à l'air à la température ordinaire, et se transforme en peroxyde de fer sans changer de forme cristalline; l'acide carbonique, qu'abandonne spontanément le carbonate de fer, se porte sur le carbonate neutre de magnésie que contient le fer spathique et le transforme en bicarbonate de magnésie soluble dans l'eau. Les fers spathiques qui sont arrivés à cet état de décomposition portent le nom de *mines douces;* ces minerais sont très recherchés parce qu'ils donnent du fer de très bonne qualité.

#### *Fer carbonaté compacte et argileux.*

Ce minéral, plus spécialement connu sous le nom de *fer carbonaté lithoïde* ou de *fer carbonaté des houillères*, se trouve principalement dans les terrains de grès houiller ; il existe aussi dans les terrains houillers calcaires ; il forme tantôt des couches minces et bien réglées, tantôt des

rognons de toutes grosseurs disséminés dans la houille et les argiles qui l'accompagnent.

Le fer carbonaté lithoïde est compacte, gris noirâtre; il est souvent pénétré d'argile bitumineuse et de houille, et contient des phosphates de chaux et de fer, des pyrites et quelquefois de la blende.

Le minerai en rognons est beaucoup plus pur et plus riche en fer que le minerai en couches.

Quoique le fer carbonaté lithoïde donne un métal moins estimé que celui qu'on retire du fer spathique, cependant il devient un minerai très précieux lorsqu'il se trouve en abondance dans un bassin houiller. C'est à cette réunion du minerai et du combustible dans la plupart des bassins houillers de l'Angleterre qu'il faut attribuer l'immense développement que la fabrication du fer a reçu dans ce pays ; malheureusement en France le fer carbonaté lithoïde ne se trouve que rarement dans les terrains houillers.

---

## MÉTALLURGIE DU FER.

On donne le nom de *minerai de fer* à toute matière contenant assez de fer pour qu'on en puisse retirer le métal industriellement. Comme de petites quantités de phosphore, de soufre ou d'arsenic, ôtent au fer toute sa ténacité, on rejette les minerais dans lesquels le fer est uni à l'un ou à l'autre de ces corps. On exploite cependant quelquefois un minerai formé d'hydrate de peroxyde de fer et de phosphate de fer ; il donne des fontes phosphoreuses, applicables à certains usages, et notamment au moulage des objets d'art.

Les seuls minerais exploités sont :

L'oxyde de fer magnétique ;

Le peroxyde de fer anhydre ou fer oligiste ;

Le peroxyde de fer hydraté ;

Le carbonate de protoxyde de fer (fer spathique ou fer carbonaté des houillères).

Le métallurgiste divise les minerais de fer en deux espèces principales : *mines terreuses* et *mines en roches*. Les premières sont formées par de l'hydrate de peroxyde de fer ; les secondes comprennent toutes les autres espèces.

Les différents minerais de fer contiennent des matières étrangères appelées *gangues*, principalement formées de silice et d'alumine en proportions variables. On réduit toujours les minerais de fer par le charbon en suivant deux méthodes différentes dont nous donnerons ici le principe.

Supposons d'abord que l'on fasse cette réduction en chauffant le minerai au contact du charbon sans ajouter aucun *fondant*. La gangue se com-

bine avec une partie de l'oxyde de fer; il se forme ainsi des silicates basiques qui entrent facilement en fusion et s'écoulent par l'action du marteau qu'on emploie pour battre la masse spongieuse de métal réduit. Cette masse s'agrége et donne du fer ductile. C'est le procédé qui est encore en usage dans les *forges catalanes;* on ne l'applique qu'à des minerais très riches, car on perd une quantité de fer d'autant plus grande que le minerai renferme plus de gangue.

Dans le traitement des minerais ordinaires on ajoute une base qui puisse rendre la gangue fusible : cette base est la chaux. Il se forme ainsi un silicate double d'alumine et de chaux qui est beaucoup moins fusible que le silicate d'alumine et de fer; aussi est-on obligé d'employer une température très élevée. Le fer se combine alors avec une petite quantité de carbone; il passe ainsi à l'état de *fonte* et devient complétement liquide. Cette méthode, dans laquelle on opère un fondage général de la gangue et du métal réduit, porte le nom de *procédé des hauts fourneaux.*

Avant de traiter un minerai par la méthode catalane ou par celle des hauts fourneaux, on doit le soumettre à une série d'opérations qui constituent la *préparation des minerais.*

### Préparation des minerais.

Les minerais de fer, dont le prix de revient doit toujours être très peu élevé, ne sont soumis qu'à des préparations mécaniques fort simples.

Les mines terreuses ne sont pas grillées; on se contente de les *débourber* dans un courant d'eau, en les remuant à la pelle ou au moyen d'une machine appelée *patouillet.*

Le patouillet (pl. XXXI, fig. 1) se compose d'une *huche* demi-cylindrique, de bois ou de fonte, dans laquelle tourne l'arbre d'une roue hydraulique; cet arbre est armé de palettes courbes et de bras de fer recourbés deux fois à angles droits, qui agitent le minerai placé dans la huche et soumis à l'action d'un courant d'eau continu. L'eau bourbeuse s'écoule constamment par un déversoir supérieur. Le fond de la huche porte une large ouverture fermée par une porte que l'on enlève de temps en temps pour retirer le minerai lavé.

Les minerais argileux fortement agrégés sont souvent abandonnés à l'air pendant plusieurs mois avant d'être soumis au débourbage; l'argile se délite sous l'influence des agents atmosphériques et se détache ensuite plus facilement.

Les mines en roches, et quelquefois même les mines terreuses, sont *bocardées* lorsque leur gangue est trop consistante et résiste à l action du patouillet. Le *bocard* est une batterie de pilons disposés comme ceux qui servent à la fabrication de la poudre (pl. XIX, fig. 6); ces pilons, armés de têtes de fer, frappent sur une plaque de fonte très épaisse sur laquelle on fait tomber le minerai qui est en même temps soumis à l'action d'un

courant d'eau ; les fragments de minerai et de gangue sont entraînés à travers une grille de fer verticale placée en avant des pilons.

Les mines en roches sont souvent grillées. Cette opération a pour but de rendre le minerai moins dur, plus poreux et plus facile à réduire, et d'expulser l'eau et l'acide carbonique qu'il renferme.

On peut exécuter le grillage en tas à l'air libre, ou dans des enceintes de maçonnerie, ou bien dans des fours à cuisson continue semblables aux fours à chaux. La forme et les dimensions de ces fours varient beaucoup dans les différentes usines.

## MÉTHODE CATALANE.

La méthode catalane a pour résultat de donner immédiatement du fer malléable, sans passer par la fonte.

Dans cette méthode, la silice contenue dans la gangue produit avec l'oxyde de fer un silicate fusible, qui constitue les scories. On perd ainsi une grande quantité d'oxyde de fer, et 100 parties de minerai ne donnent en moyenne que 33 pour 100 de fer métallique.

Quand on ajoute dans le foyer des minerais très manganésifères, les scories deviennent riches en manganèse et pauvres en fer, il se produit alors de l'acier naturel en proportion très notable.

Le minerai n'est soumis à la réduction qu'après avoir été préalablement grillé.

Les fourneaux dans lesquels s'opère la réduction sont des creusets à peu près rectangulaires (pl. XXVII, fig. 1, 2 et 3). Le fond du creuset est formé d'une pierre de grès réfractaire. La paroi dans laquelle est placée la tuyère se nomme la *varme* ou les *porges ;* elle est formée de plusieurs masses de fer superposées. La tuyère est une épaisse feuille de cuivre rouge contournée sous forme de cône et non soudée ; elle est inclinée sous un angle de 30 à 40°. La paroi qui fait face à la tuyère porte le nom d'*ore* ou de *contrevent ;* elle est courbe et formée de plusieurs pièces de fer comme la varme ; à sa partie supérieure vient aboutir un plan incliné qui rejoint le sol de l'usine. Une des faces latérales du creuset porte le nom de *chio ;* elle est représentée fig. 3 ; elle porte une ouverture que l'on débouche de temps en temps pour faire écouler les scories. La face de chio est recouverte d'une plaque de fonte, appelée *restanque*, sur laquelle l'ouvrier appuie son ringard pour former le *massé*. Enfin, la paroi opposée à la face de chio (*cave* ou *rustine*) est un massif formé de pierres siliceuses réunies par de l'argile réfractaire, comme toute la maçonnerie du creuset.

La machine soufflante employée dans les forges catalanes porte le nom de *trompe* (pl. XXVII, fig. 1 et 2). On fait arriver l'eau d'un ruisseau dans un réservoir qui doit être élevé de 5 à 6 mètres au moins au-dessus du sol de la forge. L'eau tombe dans l'intérieur de deux tuyaux verticaux,

appelés *arbres*, dont la partie supérieure est conique intérieurement; immédiatement au-dessous de ce rétrécissement ou *étranguillon*, les arbres portent quatre ouvertures obliques par lesquelles l'air extérieur est aspiré et entraîné par l'eau. La veine liquide vient se briser sur une forte planche, ou *tablier*, placée dans l'intérieur d'une grande caisse de bois; l'air entraîné se dégage et va se rendre dans un tuyau, appelé *porte-vent*, réuni par un tuyau de cuir à une buse de cuivre qui lance l'air dans la tuyère. La caisse porte près de son fond un tuyau recourbé par lequel l'eau s'écoule en remontant au-dessus du niveau qu'elle occupe dans la caisse, car la pression de l'air intérieur est plus forte que celle de l'atmosphère. On peut régler l'arrivée de l'eau dans chaque arbre au moyen d'une sorte de tampon qu'on manœuvre de l'intérieur de la forge par l'intermédiaire d'un levier, ce qui permet de modérer à volonté l'action de la machine soufflante.

Le combustible employé généralement dans les forges catalanes est le charbon de bois.

On commence par introduire dans le creuset du charbon incandescent, jusqu'au-dessus de la tuyère, et l'on divise le foyer en deux parties au moyen d'une pelle. On place le minerai d'un côté, et de l'autre le charbon. Le combustible est toujours mis du côté de la tuyère. Lorsque le creuset est chargé, on retire la pelle qu'on avait placée d'abord pour empêcher le mélange du minerai et du charbon.

Lorsque le chargement est fait, on donne le vent d'abord avec précaution, et ensuite aussi fort que possible. Au-devant de la tuyère, le charbon se transforme en acide carbonique en présence d'un excès d'air; l'acide carbonique traversant ensuite une masse de charbon incandescent passe à l'état d'oxyde de carbone, qui réduit le minerai. La température n'étant pas suffisamment élevée, le fer ne peut passer à l'état de fonte; au bout de deux heures, l'ouvrier commence à travailler dans le foyer avec un ringard de manière à former le *massé*.. On ajoute de temps en temps de nouvelles charges de minerai et de charbon; on profite de la chaleur du foyer pour forger les masses de fer provenant de l'opération précédente.

Vers la fin de l'opération, l'ouvrier fait écouler les scories en débouchant une petite ouverture que porte la face de chio à sa partie inférieure, et lorsqu'il juge que la réduction est complète, il rassemble les grumeaux de fer disséminés dans le creuset, en forme une masse appelée *loupe*, qu'il enlève et qu'il porte sous un lourd marteau ou *mail* mû par une roue hydraulique; les scories s'écoulent sous l'action du marteau, le métal s'agrége; on le divise au moyen de forts couteaux en *lopins*, qui sont forgés et étirés en barres.

Dans les foyers catalans, une opération dure ordinairement six heures. On traite en une seule opération environ 470 kilogrammes de minerai

qui consomment 500 kilogrammes de charbon et produisent 140 à 150 kilogrammes de fer *marchand*.

Le procédé des forges catalanes donne du fer très pur et de bonne qualité; mais il ne peut s'appliquer qu'aux minerais très riches. Le fer que l'on obtient ainsi est souvent mélangé de grains d'acier qui l'empêchent d'être laminé facilement; mais ce fer aciéreux est très recherché pour certains usages.

Nous décrirons maintenant le procédé des hauts fourneaux, dans lequel le fer est réduit en fonte, et qui permet l'exploitation des minerais même très pauvres.

## FABRICATION DE LA FONTE.

Le traitement des minerais de fer dans les hauts fourneaux exige un fondage complet : le fer réduit se combine avec une certaine quantité de carbone, et produit de la *fonte*, qui est plus fusible que le fer; les différentes substances qui forment la gangue doivent elles-mêmes entrer en fusion à l'aide de fondants convenables; elles forment ainsi le *laitier*.

Lorsque la gangue d'un minerai est argileuse, on y ajoute pour la faire entrer en fusion une certaine quantité de carbonate de chaux, que les ouvriers appellent *castine*, et qui forme avec la silice un silicate d'alumine et de chaux fusible à la température élevée du haut fourneau.

Si la gangue est calcaire, on mélange le minerai avec une matière siliceuse que l'on nomme *erbue*. Mais, le plus souvent, on mélange en proportion convenable les minerais calcaires et les minerais siliceux ou argileux.

Les fourneaux dans lesquels se produit la fonte portent le nom de *hauts fourneaux*. Le revêtement intérieur d'un haut fourneau est construit en briques réfractaires et en pierres siliceuses, pouvant supporter une température très élevée sans entrer en fusion.

La forme générale des hauts fourneaux est celle de deux troncs de cône opposés base à base, réunis le plus souvent par une courbure douce, pour éviter les angles rentrants qui nuiraient à la marche de la flamme ou à celle des minerais dans l'intérieur du fourneau; souvent aussi les deux cônes sont opposés base à base, sans courbure douce au raccordement (pl. XXVIII, fig. 1).

Le tirage d'un fourneau ordinaire serait tout à fait insuffisant pour produire dans le haut fourneau la température qui doit déterminer la fusion du laitier et de la fonte; on y fait arriver le vent d'une, deux ou trois tuyères à la fois, qui sont alimentées par une machine soufflante mue par une roue hydraulique ou une machine à vapeur.

Les premières machines soufflantes employées pour activer le tirage des hauts fourneaux étaient des soufflets de cuir qui furent ensuite remplacés par des soufflets de bois formés de deux caisses prismatiques s'em-

boîtant exactement l'une dans l'autre. La plupart des grandes usines font maintenant usage de machines beaucoup plus puissantes, qui se composent d'un grand cylindre de fonte dans lequel se meut un piston (pl. XXXI, fig. 2). Chacune des deux bases du cylindre porte deux ouvertures munies de soupapes à clapet $s\,s'\,s''\,s'''$ : $s$ et $s'$ s'ouvrent de dehors en dedans et font communiquer l'intérieur du cylindre avec l'atmosphère; $s''$ et $s'''$ s'ouvrent au contraire de dedans en dehors, dans un tuyau M qui porte le vent aux tuyères. La tige T du piston reçoit un mouvement rectiligne alternatif d'une roue hydraulique ou d'une machine à vapeur; le plus souvent cette tige est attachée par un parallélogramme articulé au balancier d'une machine à vapeur. Lorsque le piston s'élève, l'air se trouve comprimé dans la partie supérieure du corps de pompe; la soupape $s'$ se ferme, tandis que $s''$ s'ouvrant, l'air est chassé par le piston dans le tuyau M; pendant ce temps la soupape $s$ s'ouvre et la soupape $s'''$ reste fermée, car la force élastique de l'air contenu dans le cylindre au-dessous du piston devient plus faible que la pression de l'atmosphère. Mais lorsque le piston redescend, il comprime l'air au-dessous de lui; la soupape $s$ se ferme, tandis que l'air pénètre dans le tuyau M en soulevant $s'''$; pendant la descente du piston $s''$ reste fermée, tandis que $s'$ s'ouvrant, l'air extérieur pénètre dans le cylindre au-dessus du piston. Le courant d'air fourni par une soufflerie à piston diminue périodiquement de vitesse, dans les moments où le piston arrive aux *points morts*, c'est-à-dire aux instants où se termine l'ascension ou la descente; on régularise le courant en plaçant entre le tuyau M et les tuyères un vaste réservoir où l'air injecté par la machine se maintient sous une pression constante, comme on peut le constater au moyen d'un manomètre qu'on met en communication avec ce réservoir ou *régulateur*. Dans les grandes usines, une seule machine soufflante suffit pour le service de plusieurs hauts fourneaux.

Les hauts fourneaux au charbon de bois reçoivent, par minute, au moins 40 mètres cubes d'air, sous une pression qui varie de 2 à 6 centimètres de mercure; pour les hauts fourneaux au coke, la quantité d'air lancée par la machine soufflante doit s'élever à 80 ou 100 mètres cubes par minute sous une pression comprise entre 8 et 19 centimètres de mercure mesurée aux tuyères.

Un haut fourneau se compose de différentes parties que nous allons décrire sommairement.

On appelle *gueulard* l'ouverture supérieure du haut fourneau AB, qui est ordinairement circulaire; c'est par le gueulard que se charge le fourneau, et que l'on entasse des couches alternatives de combustible, de minerai et de fondant.

Dans la partie BC, que l'on nomme *cuve*, l'oxyde de fer est réduit par l'oxyde de carbone; aussi a-t-on donné à la cuve la forme d'un tronc de cône dont la base est dirigée vers le bas, afin qu'elle resserre la colonne

gazeuse ascendante, force les gaz à un contact plus intime et plus prolongé avec le minerai, et favorise ainsi l'action réductrice de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de fer.

CD représente le *ventre* du fourneau.

L'espace DE est appelé l'*étalage* ou les *étalages*. C'est dans cette partie que commence la carburation du fer et la réduction de l'oxyde de fer par le charbon ; le contact des gaz avec les matières solides de la colonne descendante n'étant pas aussi nécessaire que dans la cuve, on comprend la forme évasée de l'étalage. La hauteur de la cuve est à celle des étalages comme 2 2/3 ou 3 1/5 est à 1.

C'est dans la partie EF, qui est presque cylindrique, ou carrée, et que l'on nomme *ouvrage*, que la température est la plus élevée, et que la fonte et le laitier entrent complétement en fusion, pour passer ensuite dans le *creuset* G.

La paroi antérieure du creuset est formée par une forte pierre M, que l'on appelle *dame*. Au-dessus de la dame est une sorte de voûte qui porte le nom de *tympe ;* c'est par l'intervalle compris entre la tympe et l'*avant-creuset* que s'écoule constamment le laitier sur un plan incliné MN.

A côté de la dame se trouve un canal qui va de la partie inférieure du creuset au sol de l'atelier, et qui sert à conduire la fonte lorsqu'on fait la *coulée*. Pendant la réduction, le *trou de coulée* est fermé par un tampon d'argile mélangée de poussier de charbon.

La fonte vient se rendre dans des moules de sable, et forme ainsi des masses qui portent le nom de *gueuses ;* dès que les gueuses sont coulées, l'ouvrier a soin de les recouvrir de sable pour rendre leur refroidissement plus lent.

On ne coule la fonte que toutes les douze ou vingt-quatre heures, suivant la hauteur du fourneau et les dimensions du creuset.

L'air est lancé dans le haut fourneau, immédiatement au-dessus du creuset, par une ou plusieurs *tuyères*. Les tuyères, devant résister à une température très élevée, se composent ordinairement d'une double enveloppe de fonte ou de cuivre dans laquelle circule constamment un courant d'eau froide : cette disposition permet de les exposer à la température d'un rouge blanc sans qu'elles entrent en fusion. Le courant d'air est amené dans l'intérieur de la tuyère par une *buse* de tôle réunie au *porte-vent* par un tuyau flexible de cuir qui permet de donner à la buse une direction convenable.

Quand les hauts fourneaux n'ont qu'une seule tuyère, comme la plupart de ceux qui marchent au charbon de bois, cette tuyère est toujours placée sur l'une des faces du creuset adjacentes à la dame (*costières*). Lorsque chacune des costières est munie d'une tuyère, on a soin de ne pas les placer exactement en face l'une de l'autre, afin que les deux courants d'air ne se contrarient pas. Dans les hauts fourneaux qui ont trois

tuyères, la troisième est placée dans la paroi du creuset qui est opposée à la dame (*rustine*). Le nombre des tuyères est souvent plus considérable; certains hauts fourneaux ont 5, 6, 8 et même jusqu'à 12 tuyères.

L'enveloppe extérieure du haut fourneau, appelée *muraillement*, est traversée par des canaux destinés au dégagement de l'humidité, ce qui évite les fendillements dans la construction.

Le fourneau se charge par le haut; on construit un plan incliné qui sert à monter le minerai et le combustible sur la plate-forme du gueulard. Souvent aussi on adosse le fourneau à une hauteur, en ayant soin de l'isoler du terrain par des voûtes de maçonnerie, pour éviter les infiltrations d'eau.

On pratique en général dans les fondations du haut fourneau des canaux destinés à réunir et à faire écouler les eaux.

La *chemise* du fourneau est construite en pierres siliceuses ou en briques très réfractaires. Elle est séparée du muraillement extérieur par une couche de sable ou de scories qui empêche les pertes de chaleur, et permet aux parois de se dilater sans se fendre.

Cette disposition donne aussi la facilité de réparer l'intérieur du fourneau sans toucher au muraillement.

La hauteur des fourneaux varie avec la nature du combustible que l'on emploie. Elle est de 6 à 12 mètres pour les fourneaux au charbon de bois, et peut aller jusqu'à 18 ou 20 mètres et souvent plus, pour les fourneaux qui sont alimentés par le coke.

Lorsque le fourneau est construit, on procède à la *mise en feu.*

Pour le dessécher, on allume d'abord du feu dans la chambre qui précède la dame. Il s'établit alors par le gueulard un tirage qui enlève une partie de l'humidité; on attend quelques jours avant de mettre du charbon dans le creuset; lorsqu'on pense que toute l'humidité s'est dégagée, on introduit du charbon allumé dans le creuset, on emplit peu à peu l'ouvrage, et l'on charge entièrement le fourneau de charbon, sans ajouter de minerai et sans donner de vent.

La dessiccation d'un fourneau peut durer douze à quinze jours.

Quand le fourneau est en plein feu, on ajoute à chaque charge de combustible une quantité de minerai que l'on augmente successivement.

Lorsque le métal paraît dans l'ouvrage, on donne le vent d'abord avec lenteur, et le courant d'air ne doit atteindre toute sa vitesse qu'au bout de deux ou trois jours.

La fonte obtenue dans les premières coulées est toujours de la fonte blanche, parce que la température n'est pas encore assez élevée; ce n'est que lorsque le fourneau prend une allure régulière, qu'il se forme de la fonte grise, si toutefois la nature des minerais le permet.

Les combustibles généralement employés dans les hauts fourneaux sont le charbon de bois, le coke et le bois. On donne la préférence au

coke dans toutes les localités où la houille revient à un prix peu élevé.

Certaines variétés de houille sèche sont employées directement dans les hauts fourneaux, sans calcination préalable.

On a remplacé, il y a quelques années, dans les hauts fourneaux, l'air froid par de l'air chauffé de 150 à 300°. L'emploi de l'air chaud permet d'atteindre une température beaucoup plus élevée que celle qu'il serait possible de produire avec de l'air froid, et cette circonstance a souvent modifié de la manière la plus heureuse la marche de certains hauts fourneaux. On conçoit, en effet, qu'une différence notable dans l'intensité de la chaleur puisse déterminer une fusion ou une réduction plus facile des silicates, et augmenter le rendement. Toutefois l'emploi de l'air chaud a donné lieu, dans certaines usines, à des difficultés inattendues : la fonte obtenue à l'air chaud contient généralement plus de silicium que la fonte à l'air froid ; la marche du haut fourneau est moins régulière, en sorte qu'on n'est pas aussi sûr de pouvoir produire à volonté une fonte de qualité donnée. La plupart des usines ont repris la marche à l'air froid et n'emploient plus guère les appareils à air chaud que pour obtenir accidentellement une température très élevée qui détermine une fusion rapide des matières lorsque les hauts fourneaux viennent à s'engorger. L'air peut être chauffé dans des foyers particuliers, ou bien par la chaleur perdue des hauts fourneaux.

### THÉORIE DU HAUT FOURNEAU.

Nous avons dit précédemment que pour faire entrer en fusion la gangue du minerai, il faut la transformer en un silicate double de chaux et d'alumine ; et que si cette gangue est siliceuse ou argileuse, on doit ajouter une certaine quantité de carbonate de chaux (castine) pour la rendre fusible.

L'addition du carbonate de chaux a aussi pour but de déplacer le protoxyde de fer, qui tend toujours à passer dans le laitier en formant un silicate fusible qui est irréductible par le charbon.

L'expérience a démontré que le silicate d'alumine et de chaux le plus fusible est celui dans lequel l'oxygène de l'acide est le double de celui des deux bases. Il faut en outre que la chaux soit en excès par rapport à l'alumine.

Les bons laitiers présentent la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . | 45 à 55 pour 100 |
| Chaux . . . . . | 25 à 35 pour 100 |
| Alumine . . . . . | 15 à 20 pour 100 au plus. |

On doit, dans un haut fourneau à charbon de bois, tâcher d'obtenir

des laitiers se rapprochant, par leur composition, du silicate qui entre le plus facilement en fusion.

On a remarqué que, dans un fourneau qui marche au coke, il y a de l'inconvénient à donner au laitier la composition précédente, parce que la fonte devient sulfureuse; on augmente alors la quantité de chaux, et l'on cherche à rapprocher le laitier d'un silicate dans lequel la quantité d'oxygène est la même dans l'acide et dans les bases; le soufre passe alors dans le laitier à l'état de sulfure de calcium.

Le meilleur laitier pour les fontes grises contient, sur 100 parties, 50 de silice, 30 de chaux, et 20 d'alumine.

Lorsqu'on travaille en fonte blanche, il faut forcer un peu la proportion de chaux, et rendre ainsi le laitier plus fusible. Le travail en fonte blanche est ordinairement accompagné de laitiers contenant du protoxyde de fer.

La présence du protoxyde de manganèse dans le laitier donne des résultats avantageux pour la production des fontes blanches; il augmente la fusibilité du laitier, fait passer du manganèse dans la fonte, et facilite l'affinage pour acier.

Le laitier devant recouvrir la fonte et la préserver ainsi de l'action oxydante de l'air qui entre par les tuyères, doit avoir une certaine densité pour ne pas être déplacé par le courant d'air.

Nous donnerons ici les résultats des analyses de quelques laitiers.

*Laitiers provenant de minerais oxydés.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Silice | 44,4 | 60,0 | 39,0 |
| Chaux | 28,4 | 20,6 | 19,6 |
| Magnésie | 1,6 | 7,2 | 2,4 |
| Alumine | 17,0 | 7,4 | 26,0 |
| Protoxyde de fer | 4,4 | 3,0 | 5,0 |
| Protoxyde de manganèse | 2,0 | 3,6 | » |
| | 97,8 | 101,8 | 98,0 |

*Laitiers provenant de minerais carbonatés.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Silice | 56,0 | 64,0 | 45,4 |
| Chaux | 13,0 | 8,0 | 4,2 |
| Magnésie | 9,3 | 5,0 | 8,6 |
| Alumine | 6,5 | 9,0 | 4,6 |
| Protoxyde de fer | 5,0 | 9,0 | 1,8 |
| Protoxyde de manganèse | 9,5 | 7,0 | 33,4 |
| Soufre | » | » | 0,7 |
| | 93,3 | 102,2 | 98,7 |

*Laitiers provenant de fourneaux chauffés au coke.*

| | | |
|---|---|---|
| Silice | 35,4 | 46,6 |
| Chaux | 38,4 | 28,3 |
| Magnésie | 1,5 | » |
| Alumine | 16,2 | 18,8 |
| Protoxyde de fer | 1,2 | 1,8 |
| Protoxyde de manganèse | 2,6 | 2,6 |
| Soufre | 1,4 | 1,2 |
| | 96,7 | 99,3 |

*Scories de forges catalanes.*

| | | |
|---|---|---|
| Silice | 31,1 | 24,8 |
| Protoxyde de fer | 31,4 | 61,0 |
| Protoxyde de manganèse | 27,4 | 3,2 |
| Chaux | 3,2 | 3,0 |
| Magnésie | 2,4 | 1,6 |
| Alumine | 3,6 | 7,4 |
| | 99,1 | 101,0 |

*Scories provenant de l'affinage de fontes communes.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Silice | 19,8 | 28,0 | 5,6 |
| Protoxyde de fer | 74,0 | 70,0 | 85,5 |
| Protoxyde de manganèse | 3,6 | » | traces. |
| Chaux | 1,8 | 0,4 | 2,4 |
| Magnésie | » | » | » |
| Alumine | 1,2 | 0,8 | 0,1 |
| Acide phosphorique | » | » | 4,7 |
| | 100,4 | 99,2 | 98,3 |

(M. Berthier.)

Les laitiers de hauts fourneaux et les scories de forges possèdent quelquefois une coloration bleue qui paraît due à la présence du titane et, dans d'autres cas, à celle du phosphate de fer. (M. Fournet.)

Pour faire comprendre la théorie des réactions chimiques qui se produisent dans un haut fourneau, nous donnerons un résumé succinct des travaux importants d'Ebelmen sur la composition des gaz des hauts fourneaux.

En examinant un haut fourneau en activité, on reconnaît que d'un côté on introduit par les tuyères une quantité d'air considérable ; et que de l'autre on jette constamment par le gueulard des couches alternatives de minerai et de combustible.

Il faut donc considérer dans un haut fourneau deux colonnes de matières très différentes : l'une, gazeuse, qui a un mouvement ascensionnel très rapide ; l'autre, solide, qui s'abaisse lentement vers le creuset.

Ebelmen a pensé avec raison, que s'il était possible d'extraire des gaz d'un haut fourneau, à différentes hauteurs, on pourrait établir d'une manière précise la théorie du haut fourneau en déterminant la composition chimique de la colonne ascendante depuis sa sortie par le gueulard jusqu'à son origine à la tuyère. Les premières expériences furent faites sur deux hauts fourneaux dont l'un travaillait au charbon de bois, et l'autre avec un mélange de bois et de charbon.

En pratiquant des ouvertures latérales sur les parois du haut fourneau, Ebelmen en a retiré des gaz qui ont présenté la composition suivante :

*Gaz du gueulard.*

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 12,88 |
| Oxyde de carbone | 23,51 |
| Hydrogène | 5,82 |
| Azote | 57,79 |
| | 100,00 |

La quantité de vapeur d'eau contenue dans ces gaz a varié de 9 à 4 pour 100 en volume, suivant que les gaz étaient puisés lorsque la charge du fourneau s'élevait au niveau du gueulard ou lorsqu'elle se trouvait au-dessous.

De $1^m,33$ à $2^m,67$ au-dessous du gueulard, la quantité de vapeur d'eau diminue rapidement, et les proportions des autres gaz restent les mêmes. A une distance de $2^m,67$ à $5^m,67$, l'eau disparaît complétement; la proportion de l'acide carbonique et celle de l'hydrogène diminuent, tandis que celle de l'oxyde de carbone augmente.

*Composition des gaz pris au bas de la cuve.*

| | |
|---|---|
| Oxyde de carbone | 35,01 |
| Hydrogène | 1,92 |
| Azote | 63,07 |
| | 100,00 |

On voit que dans cette partie du haut fourneau l'acide carbonique disparaît complétement, et qu'il est transformé en oxyde de carbone.

*Composition des gaz pris au bas de l'étalage.*

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 0,31 |
| Oxyde de carbone | 41,59 |
| Hydrogène | 1,42 |
| Azote | 56,68 |
| | 100,00 |

*Gaz pris au niveau de la tympe.*

| | |
|---|---|
| Oxyde de carbone. . . . . | 51,35 |
| Hydrogène. . . . . | 1,25 |
| Azote. . . . . | 47,40 |
| | 100,00 |

Toutes ces analyses ont été faites sur les gaz d'un haut fourneau travaillant au charbon de bois. Elles font connaître les modifications qu'éprouve la colonne gazeuse en traversant les couches de minerai et de combustible. On voit que si l'air introduit par les tuyères brûle le carbone en produisant d'abord de l'acide carbonique, ce gaz est immédiatement transformé en oxyde de carbone.

Nous devons faire remarquer que le gaz qui contient 51 pour 100 d'oxyde de carbone a été pris au niveau de la tympe et qu'il ne représente pas la composition normale de la colonne gazeuse ascendante; car le mélange de laitier et de charbon qui recouvre la fonte dégage continuellement de l'oxyde de carbone, ce qui explique l'excès de ce gaz par rapport à l'azote.

L'oxygène de l'air se changeant d'abord en acide carbonique, puis en oxyde de carbone, on conçoit que la colonne ascendante doive présenter successivement les deux compositions suivantes :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Acide carbonique . . . . . | 20,8 | » |
| Oxyde de carbone. . . . . | » | 41,6 |
| Azote. . . . . | 79,2 | 79,2 |
| | 100,0 | 120,8 |

L'hydrogène que l'on trouve dans les gaz jusqu'à la cuve est produit par la vapeur d'eau qui est décomposée par le charbon en hydrogène et en oxyde de carbone.

A mesure que la colonne gazeuse s'élève, la proportion d'oxyde de carbone diminue de 51 pour 100 à 23 pour 100, tandis que la quantité d'acide carbonique augmente. Ce changement de composition est dû à l'action de l'oxyde de carbone sur le peroxyde de fer, qui donne du fer métallique et de l'acide carbonique.

La quantité d'hydrogène augmente également, et elle est beaucoup plus forte au gueulard que dans les étalages.

Il peut sembler extraordinaire, au premier abord, de trouver de l'hydrogène dans un haut fourneau en présence du peroxyde de fer qui est réduit si facilement par ce gaz. Mais l'oxyde de carbone paraît avoir plus d'affinité pour l'oxygène que n'en a l'hydrogène; si l'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, c'est l'oxyde de carbone qui se combine avec l'oxygène pour produire de l'acide carbonique, tandis que l'hydrogène reste

libre (M. W. Henry). Il est donc assez naturel de supposer que, dans un haut fourneau, ce soit l'oxyde de carbone qui agisse de préférence sur l'oxyde de fer et que l'hydrogène reste sans action. En supposant même que l'affinité de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène pour l'oxygène fût la même, c'est celui des deux gaz dont la proportion serait la plus considérable qui agirait de préférence; or, comme dans le haut fourneau l'oxyde de carbone est toujours en plus grande quantité que l'hydrogène, on conçoit que ce dernier gaz n'exerce aucune action sur l'oxyde de fer.

On peut déduire des expériences d'Ebelmen les conséquences suivantes:

1° Dans la cuve d'un haut fourneau le minerai et la castine perdent leur humidité et leur acide carbonique; le combustible dégage aussi de la vapeur d'eau et des produits empyreumatiques.

C'est également dans la cuve que l'oxyde de carbone réduit le peroxyde de fer; toutefois la réduction s'opère avec lenteur dans la partie voisine du gueulard; car l'oxyde ne perd que 1/5 de son oxygène dans le haut de la cuve, tandis que dans une zone du fourneau très peu étendue en hauteur et située un peu au-dessus du raccordement de la cuve et des étalages, on observe, au bout de deux heures au plus, que la quantité d'oxygène abandonnée s'élève à près de la moitié de celle que contient le peroxyde de fer.

Le minerai perd dans la cuve, par la réaction de l'oxyde de carbone sur le peroxyde de fer, les 28/33 de son oxygène; les 5/33 restants sont éliminés depuis les étalages jusqu'à la tuyère, par l'action directe du carbone.

Ebelmen attribue la variation si subite de la vitesse de réduction des minerais au dégagement de l'acide carbonique de la castine et du minerai, quand ce minerai est calcaire.

Comme il est démontré que l'acide carbonique absorbe une grande quantité de chaleur latente pour passer à l'état gazeux, les gaz doivent se dépouiller, dans la zone où s'opère la calcination du carbonate de chaux, d'une partie de la chaleur sensible qu'ils possèdent, et perdre de leur énergie réductive, soit par leur abaissement de température, soit par le mélange d'une nouvelle quantité d'acide carbonique. En s'appuyant sur des expériences de Dulong, Ebelmen établit aussi que la conversion de l'acide carbonique en oxyde de carbone doit être accompagnée d'un refroidissement considérable qui s'oppose à la réduction.

2° L'oxyde de fer qui a perdu, par l'action de l'oxyde de carbone, une grande partie de son oxygène, est réduit complétement par le charbon, dans la partie supérieure des étalages; le fer se carbure au bas des étalages et se liquéfie, ainsi que le laitier, à 3 décimètres au-dessus des tuyères.

3° L'hydrogène qui provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon, et de la distillation des combustibles hydrogénés, reste sans action sur l'oxyde de fer.

4° Les métallurgistes admettent tous que la zone de fusion dans les

hauts fourneaux est limitée à $0^m,30$ au-dessus de la tuyère. A cette même hauteur, la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone est complète; cette réaction donne lieu à une absorption considérable de chaleur latente, par suite à un grand abaissement de température, et l'on peut dire que dans les hauts fourneaux il se fait deux combustions bien différentes : celle du charbon donne de la chaleur, tandis que la combustion de l'oxyde de carbone produit du froid ; il se forme de l'acide carbonique dans chacune de ces deux combustions.

Les résultats précédents ont été obtenus avec un fourneau alimenté par le charbon de bois; Ebelmen les a comparés à ceux que donne un fourneau travaillant au coke.

La combustion du charbon de bois et celle du coke dans un haut fourneau présentent les différences suivantes :

Les gaz provenant de la combustion du coke, pris à $0^m,24$ au-dessus de la tuyère, contiennent des traces d'acide sulfhydrique. En outre, les différentes régions du haut fourneau chauffé au coke sont portées à des températures plus élevées que les régions correspondantes du haut fourneau chauffé au charbon de bois.

Dans un haut fourneau chauffé au coke, la colonne ascendante gazeuse éprouve les mêmes modifications que dans un fourneau au charbon. Mais comme le coke résiste plus longtemps à l'action de l'oxygène que le charbon de bois, et qu'il décompose plus lentement l'acide carbonique en oxyde de carbone, les changements de composition de la colonne gazeuse sont moins rapides dans un haut fourneau au coke, et l'on trouve de l'acide carbonique dans les gaz pris dans le voisinage de la tuyère, ce qui n'arriverait pas dans le fourneau à charbon de bois.

Ces observations expliquent la nécessité où l'on se trouve d'augmenter la hauteur des fourneaux au coke.

*Composition des gaz extraits d'un fourneau au coke.*

| | Voisinage de la tuyère. | A $0^m,67$ au-dessus de la tuyère. | Au grand ventre. | A la moitié de la cuve. | Au gueulard. |
|---|---|---|---|---|---|
| Acide carbonique . . . . . | 8,11 | 0,16 | 0,17 | 0,68 | 7,15 |
| Oxyde de carbone . . . . . | 16,53 | 36,15 | 34,01 | 35,12 | 28,37 |
| Hydrogène. . . . . | 0,26 | 0,99 | 1,35 | 1,48 | 2,01 |
| Azote . . . . . | 75,10 | 62,70 | 64,47 | 62,72 | 62,47 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

(EBELMEN.)

On voit, d'après ces analyses, que la colonne ascendante arrivée aux

étalages ne contient presque plus d'acide carbonique, et que l'oxygène de l'oxyde de carbone est avec l'azote dans le même rapport que dans l'air atmosphérique ; ce qui prouve que le minerai de la colonne descendante a perdu tout son oxygène lorsqu'il arrive au bas de la cuve ; car autrement l'oxygène de l'oxyde de carbone serait avec l'azote dans une proportion plus forte que dans l'air.

Il résulte aussi des analyses précédentes, que les gaz pris au milieu de la cuve contiennent une quantité d'oxyde de carbone dont l'oxygène est avec l'azote dans le même rapport que dans l'air atmosphérique, ce qui démontre que jusqu'à cette région du fourneau il ne s'est encore produit aucune réaction entre la colonne ascendante et la colonne descendante, et que la réduction s'opère dans la partie supérieure de la cuve ; aussi trouve-t-on une forte proportion d'acide carbonique dans les gaz qui sortent du gueulard.

Il faut en moyenne, dans un haut fourneau, deux fois plus de coke que de charbon de bois pour obtenir le même poids de la même nature de fonte. Quand on emploie du charbon de bois au lieu de coke dans les *cubilots* où l'on refond la fonte, on trouve au contraire qu'il faut trois fois plus de charbon de bois que de coke pour refondre 100 kilogrammes de fonte. Ces deux résultats qui paraissent contradictoires ont été très nettement expliqués par Ebelmen. (*Ann. des mines*, t. V, 1844, p. 32 et suiv., et p. 63.)

## EMPLOI DES GAZ DES HAUTS FOURNEAUX.

Les gaz des hauts fourneaux contiennent une quantité d'oxyde de carbone assez considérable pour que l'industrie ait pensé à en tirer parti en les brûlant.

On peut calculer approximativement la quantité de chaleur que l'on utilise dans un haut fourneau et expliquer l'abaissement de température qui se produit au-dessus de l'ouvrage en s'appuyant sur les considérations suivantes :

Un volume de vapeur de carbone correspondant à 1 équivalent C, dont la combustion produit 2 volumes d'acide carbonique $CO^2$, dégage une quantité de chaleur représentée par 8080 unités, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 8080 fois son poids d'eau.

L'expérience a démontré également que 2 volumes d'oxyde de carbone CO, qui contiennent 1 volume de vapeur de carbone, s'unissent en brûlant à 1 volume d'oxygène O, donnent 2 volumes d'acide carbonique $CO^2$ et dégagent ainsi 5677 unités de chaleur. Par conséquent, 1 volume de vapeur de carbone C, en se transformant en oxyde de carbone CO, a dégagé une quantité de chaleur représentée par 8080 — 5677, c'est-à-dire par 2403 unités.

En s'appuyant sur ces expériences, il est facile de démontrer que l'acide carbonique, en se changeant en oxyde de carbone, doit absorber et faire passer à l'état latent une quantité considérable de chaleur.

En effet, 1 volume d'acide carbonique, qui correspond à $1/2(CO^2)$, dégage en se produisant $\frac{8080}{2} = 4040$ unités de chaleur. En faisant passer ce volume d'acide carbonique sur du charbon chauffé au rouge, il s'opère une véritable combustion du charbon : 1 volume de vapeur de carbone $\frac{C}{2}$ se trouve brûlé, et il se forme 2 volumes d'oxyde de carbone CO ; ces 2 volumes d'oxyde de carbone, en brûlant, produiront 2 volumes d'acide carbonique $CO + O = CO^2$ et dégageront 5677 unités de chaleur. Ainsi, par ces deux combustions opérées successivement, 2 volumes de vapeur de carbone C auront produit $4040 + 5677 = 9717$ unités de chaleur ; tandis que le même volume de vapeur de carbone C, en brûlant directement et en se changeant immédiatement en acide carbonique $CO^2$, n'aurait dégagé que 8080 unités de chaleur. La différence $9717 - 8080 = 1637$ représente la quantité de chaleur qui est devenue *latente* au moment de la conversion de 1 volume d'acide carbonique $1/2(CO^2)$ en 2 volumes d'oxyde de carbone CO. C'est cette quantité de chaleur latente qui se dégage au moment où l'oxyde de carbone brûle pour former de l'acide carbonique.

On voit que lorsque 1 équivalent de carbone C se change en acide carbonique $CO^2$, il se fait un grand dégagement de chaleur, tandis qu'il se produit au contraire un abaissement de température dans cette combustion du carbone dans laquelle C s'ajoute à $CO^2$ pour former de l'oxyde de carbone 2CO : comme dans le haut fourneau, cette transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone se fait au-dessus de l'ouvrage, on doit observer dans cette partie un refroidissement considérable.

Il est facile maintenant de se rendre compte de la perte de chaleur que l'on réalise dans un haut fourneau.

Le charbon jeté au gueulard du haut fourneau, et que nous considérerons ici comme représentant 2 volumes de vapeur de carbone, se partage à peu près de cette manière : la moitié brûle dans l'ouvrage en produisant de l'acide carbonique et dégage 4040 unités de chaleur ; le gaz ainsi formé se combine dans les étalages avec l'autre moitié du combustible ; 1637 unités de chaleur passent à l'état latent dans cette réaction ; on peut regarder le gaz qui brûle en pure perte au gueulard comme contenant la totalité du carbone employé et pouvant dégager 5677 unités de chaleur, si l'on néglige la quantité de carbone qui entre en combinaison avec le fer et l'oxyde de carbone qui opère la réduction du minerai dans la cuve.

On peut donc admettre que dans un haut fourneau on n'utilise pas la

moitié de l'effet calorifique que le combustible peut produire. On a cherché depuis longtemps à utiliser cette perte énorme de chaleur.

M. Berthier annonça le premier qu'on pouvait employer les gaz des hauts fourneaux pour chauffer les chaudières des machines à vapeur.

Vers l'année 1809, M. Aubertot se servit des gaz des hauts fourneaux pour cuire de la chaux, des briques, ou même pour griller des minerais. Depuis quelques années on emploie ces gaz dans l'affinage de la fonte.

Pour utiliser les gaz des hauts fourneaux, on pratique des ouvertures latérales dans le haut fourneau, au tiers de la hauteur de la cuve à partir du gueulard, et l'on en retire ainsi des gaz qui, mélangés à une quantité suffisante d'air chaud, brûlent facilement en développant une quantité de chaleur convenable pour les applications que nous venons d'énumérer.

## AFFINAGE DE LA FONTE.

La fonte est affinée dans des usines qui portent le nom de *forges*.

Le but de l'affinage est d'oxyder partiellement la fonte afin de la décarburer et de transformer son silicium en acide silicique, qui forme ensuite avec l'oxyde de fer un silicate fusible dont la composition tend à se rapprocher de la formule : $3FeO,SiO^3$.

On affine la fonte par deux procédés différents. Dans le premier on emploie du charbon de bois, qu'on brûle dans de petits foyers, ou *feux d'affinerie :* on le nomme souvent *procédé comtois*. Le second s'exécute dans des fours à *puddler* chauffés à la houille : on l'appelle ordinairement *procédé anglais.*

## AFFINAGE AU PETIT FOYER.

Avant de soumettre la fonte à l'affinage, on commence dans quelques usines par la faire fondre, on la coule dans des rigoles plates, et on la brise en morceaux. Cette opération préliminaire porte le nom de *mazéage*.

Un foyer ou feu d'affinerie comtois, est une cavité prismatique à base rectangulaire horizontale, limitée par quatre plaques de fer revêtues d'argile; on y brûle du charbon de bois, et la température de ce foyer est assez élevée pour qu'on puisse décarburer la fonte, souder toutes les parties du métal, le forger et l'étirer en barres. Les dispositions du foyer comtois ressemblent beaucoup à celles du foyer catalan.

L'air qui doit activer la combustion du charbon est introduit dans le foyer au moyen d'une ou de deux tuyères qui traversent une des parois verticales du creuset appelée *varme*.

La profondeur du foyer ou du *feu* étant de $0^m,25$, le museau de la tuyère est à $0^m,21$ environ au-dessus du fond.

On distingue dans un feu d'affinerie trois régions différentes : La *région moyenne*, où s'opère la combustion vive du charbon par la projection de l'air sur le combustible.

La *région inférieure*, qui contient du charbon. Il ne s'y fait pas de

combustion parce que l'air est introduit dans le foyer suivant une direction presque horizontale.

La *région supérieure*, occupée par du charbon et des gaz carburés.

Lorsque le foyer est rempli de charbon incandescent, on fait avancer la fonte sur des rouleaux au-dessus du foyer ; elle entre en fusion et tombe au fond du creuset. On ajoute ordinairement à la fonte une certaine quantité de scories et de battitures de fer.

On peut diviser l'affinage en deux périodes. Dans la première, la fonte se trouve en présence de l'oxyde de fer qui la décarbure par son oxygène en passant à l'état de fer métallique (M. Chevreul). Tous les efforts de l'ouvrier tendent donc à multiplier les contacts de la fonte et de l'oxyde de fer.

Dans la seconde période, on soulève la fonte afin de la *désorner*, c'est-à-dire de la séparer des *sornes* ou scories qui sont adhérentes au fond ou aux angles du foyer. La fonte désornée est présentée au vent de la tuyère, qui oxyde le silicium et forme du silicate de fer. Lorsqu'elle est en partie affinée, elle retombe au fond du feu où la décarburation s'achève. Alors l'ouvrier *avale la loupe*, c'est-à-dire qu'il réunit les grumeaux de fer affiné, pour en former une loupe, qu'il porte ensuite sous un marteau à soulèvement pesant de 300 à 600 kilogrammes : c'est ce qu'on appelle *cingler la loupe*.

La loupe est partagée en deux *lopins*, qui sont réchauffés au rouge soudant et étirés ensuite sous le marteau en deux chauffes. L'étirage au *martinet* ne se fait que pour le petit fer. Le martinet est un marteau plus léger qui est mis en mouvement par sa queue comme le marteau des forges catalanes.

Par le procédé comtois on affine en une seule opération 100 à 150 kilogrammes de fonte ; le déchet est de 25 à 30 pour 100 du poids de la fonte. Le fer affiné au petit foyer est généralement de très bonne qualité, pourvu que la fonte ne contienne pas trop de soufre ou de phosphore. On peut obtenir par le procédé comtois de bons fers avec des fontes très impures ; mais alors le déchet augmente.

Des expériences analytiques que l'on doit à Ebelmen ont établi d'une manière certaine la théorie de l'affinage au petit foyer.

Les gaz pris dans la région moyenne du foyer, à l'endroit où la température est la plus élevée, et dans la première période de l'affinage, ont présenté la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique . . . . . | 20,73 |
| Oxyde de carbone. . . . . | 3,06 |
| Hydrogène. . . . . | 0,70 |
| Azote . . . . . | 75,51 |
| | 100,00 |

En puisant les gaz un peu plus haut, on reconnaît qu'une partie de l'acide carbonique s'est transformée en oxyde de carbone :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 7,70 |
| Oxyde de carbone | 20,31 |
| Hydrogène | 0,37 |
| Azote | 71,62 |
| | 100,00 |

Les gaz puisés dans le voisinage de la fonte placée au contrevent ont pour composition :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 1,64 |
| Oxyde de carbone | 29,20 |
| Hydrogène | 1,92 |
| Azote | 67,24 |
| | 100,00 |

On voit que la fusion de la fonte s'opère dans une atmosphère non oxydante.

Il résulte donc de ces analyses, que, dans la première période de l'affinage, l'acide carbonique se change en oxyde de carbone dans la partie supérieure du foyer, et que le charbon perd de son hydrogène jusque dans la partie moyenne, où il se transforme en acide carbonique.

Pour apprécier les différentes modifications qu'éprouvent les gaz dans la seconde période de l'affinage, depuis le désornage jusqu'au moment où l'ouvrier avale la loupe, Ebelmen a analysé les gaz à diverses époques de l'opération :

| | 1re époque. | 2e époque. | 3e époque. | 4e époque. |
|---|---|---|---|---|
| Acide carbonique | 11,87 | 12,42 | 10,25 | 9,26 |
| Oxyde de carbone | 8,81 | 2,65 | 1,38 | 0,40 |
| Hydrogène | 3,15 | 0,78 | 0,00 | 0,22 |
| Oxygène | 1,12 | 4,10 | 6,52 | 6,05 |
| Azote | 75,05 | 80,05 | 81,85 | 84,07 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Ces analyses démontrent que les gaz contiennent des quantités d'oxygène qui vont en augmentant, et qui peuvent agir par conséquent sur le carbone et le silicium, pour affiner la fonte ou former de l'oxyde de fer qui achève l'affinage en brûlant le carbone.

Les mêmes expériences prouvent que les gaz provenant de l'affinage contiennent une grande quantité d'oxyde de carbone, et peuvent être utilisés comme combustibles; il est préférable d'employer les gaz produits dans la première période de l'affinage, parce qu'ils contiennent des gaz combustibles en excès et qu'ils ne sont mélangés qu'à de faibles proportions d'oxygène.

On a essayé d'employer l'air chaud dans l'affinage au petit foyer ; mais

le travail devenait ainsi plus irrégulier et l'on a repris généralement la marche à l'air froid.

### AFFINAGE A LA HOUILLE PAR LE PROCÉDÉ ANGLAIS.

L'emploi du coke dans les hauts fourneaux a dû faire penser à tirer parti de ce combustible ou de la houille dans l'affinage de la fonte. Mais cette opération ne pouvait se faire dans les foyers ordinaires d'affinage, parce que le métal en contact avec le coke se sulfure rapidement et devient cassant.

On a remplacé alors les feux d'affinage par des fours dans lesquels la fonte est chauffée par la flamme seule du combustible.

Dans ce procédé, l'affinage se compose de trois opérations. La première se fait dans des *fineries*, qui ressemblent beaucoup aux foyers d'affinage ; la seconde, dans un four à réverbère qui porte le nom de *four à puddler ;* la troisième, dans un autre four à réverbère que l'on nomme *four à réchauffer*.

Les *fineries* se composent d'un creuset revêtu intérieurement de plaques de fonte recouvertes d'argile, et portant un trou par lequel on fait écouler les scories et la fonte. (Pl. XXIX, fig. 3 et 4.)

Le creuset est surmonté d'une cheminée. Quatre ou six tuyères placées presque en face l'une de l'autre, amènent le vent à la surface du bain. On fait circuler de l'eau froide dans les tuyères et dans les caisses de fonte qui forment les parois du creuset, afin que ces pièces n'entrent pas en fusion.

On introduit du coke dans le creuset sur lequel on pose 1000 à 1200 kilogrammes de fonte, et l'on élève assez la température pour que la fonte devienne très liquide.

Au bout de deux heures, on la coule dans un bassin large et peu profond, et on la refroidit avec de l'eau pour qu'elle devienne cassante. On obtient ainsi le *fine metal*.

Dans cette première opération, la fonte s'est débarrassée en grande partie du soufre et du phosphore, et même d'une partie du carbone, du manganèse et du silicium qu'elle contenait. 100 parties de fonte donnent environ 90 parties de fine metal. Pour produire 100 kilogrammes de fine metal il faut brûler 6 hectolitres de coke.

Pour décarburer complétement la fonte, on la chauffe ensuite dans le *four à puddler* en la brassant continuellement avec des scories riches en oxyde de fer et des battitures ; cette opération a pour but de faire réagir l'oxyde de fer sur la fonte afin de brûler complétement son carbone. (Pl. XXIX, fig. 1 et 2.)

La sole du four à puddler est légèrement inclinée ; elle est de fonte ou de briques très réfractaires ; on la recouvre ordinairement de scories broyées ou de sable.

On commence par chauffer le four au rouge blanc ; on y introduit alors

200 à 250 kilogrammes de fine metal et 50 kilogrammes de battitures de fer ou de scories riches en oxyde de fer. Le métal entre bientôt en fusion; on le brasse vivement avec un ringard qu'on introduit par la porte latérale E qu'on ouvre le moins possible, afin que l'air du four ne devienne pas trop oxydant.

A mesure que l'opération avance, on voit la fonte prendre une consistance de plus en plus pâteuse; elle dégage de l'oxyde de carbone qui brûle en produisant des flammèches bleues. Lorsque la décarburation est opérée, on porte la température au blanc soudant; on forme avec le fer affiné plusieurs *balles* ou *loupes* que l'on porte d'abord sous le *marteau à cingler* (pl. XXX, fig. 2) et ensuite sous les *cylindres dégrossisseurs* (pl. XXX, fig. 1).

Les cylindres sont cannelés et présentent des rainures dont la section diminue successivement.

On introduit le fer cinq ou six fois entre les cannelures, en suivant leur ordre de décroissement; on réduit ainsi le fer en barres ordinairement plates.

La pression exercée par les cylindres est si énergique, que les scories jaillissent avec force, et que le fer se laisse comprimer en quelque sorte comme une éponge.

Une seule opération au four à puddler dure une heure et demie à deux heures. On consomme 100 kilogrammes de houille pour produire 100 kilogrammes de fer puddlé. Le déchet est de 7 à 8 pour 100 sur le poids du fine metal.

Les fontes au charbon de bois et même les fontes au coke suffisamment pures sont souvent puddlées directement sans qu'on les soumette au finage. Mais le puddlage est plus long et le déchet augmente.

Pour terminer l'affinage du fer, on le coupe lorsqu'il est encore rouge; on en forme des paquets que l'on porte au blanc soudant dans le *four à réchauffer* (pl. XXVIII, fig. 3 et 4), et que l'on soumet de nouveau à l'action des cylindres, dont les cannelures vont en diminuant progressivement, et varient de forme suivant celle des *échantillons* que l'on veut obtenir. Cette opération porte le nom de *corroyage :* on fait souvent subir au fer puddlé un second et même quelquefois un troisième corroyage.

Afin de diminuer autant que possible le déchet que produit l'oxydation partielle du fer à chaque corroyage, on a soin de maintenir sur la grille du four à réchauffer une épaisse couche de combustible que l'air est obligé de traverser pour pénétrer dans l'intérieur du four. De plus, la porte de travail D est placée à la base de la cheminée, de sorte que l'air qui s'introduit par cette porte est entraîné par le tirage dans la cheminée et n'oxyde pas le fer placé sur la sole.

Le réchauffage du fer consomme à peu près autant de combustible que le puddlage.

Pour certaines applications qui n'exigent pas que le fer ait une texture

bien homogène, on emploie du fer puddlé qui n'a subi aucun corroyage, c'est-à-dire du *fer ébauché*. Ce fer est rempli de fissures et de *pailles*, mais il est dur et convient, par exemple, à la confection des rails de chemins de fer. Un rail est ordinairement composé de plusieurs barres de fer ébauché recouvertes d'autres barres de fer corroyé une ou deux fois, qui forment les surfaces sur lesquelles roulent les wagons. Le *paquet* ainsi préparé est porté au blanc soudant dans un four à réchauffer d'une construction particulière ; on le fait passer ensuite entre des cylindres dont les cannelures lui font prendre peu à peu la forme qu'il doit conserver. Le rail est terminé en une seule *chaude ;* on coupe nettement les deux extrémités au moyen d'une scie circulaire mue par une machine; il ne reste plus qu'à enlever les bavures au moyen de la lime ou du ciseau.

Dans certaines usines on n'emploie pas de marteau à cingler ; les balles de fer puddlé sont portées immédiatement aux cylindres dégrossisseurs. Cette méthode occasionne moins de déchet et de perte de force motrice que le cinglage au marteau ; mais le fer ainsi fabriqué n'est jamais aussi compacte et aussi homogène que le fer cinglé au marteau.

Dans le plus grand nombre des laminoirs anglais on cingle les balles de fer puddlé au moyen d'une sorte de presse à charnière appelée *squeezer*. Cette machine ressemble à la cisaille mécanique qui sert à couper les barres de fer ébauché pour en former des paquets. La mâchoire inférieure est une enclume AB (pl. XXXI, fig. 4) formée de deux pannes A et B de hauteurs inégales ; la mâchoire supérieure MN est une forte pièce de fonte fixée par des boulons à un balancier de fonte mobile autour d'un axe de rotation R, et mis en mouvement par sa queue au moyen d'un excentrique ou d'une bielle coudée. La *plaque de mâchoire* MN porte de légères cannelures afin de retenir les balles de fer puddlé qu'on place entre la panne A et cette mâchoire. Lorsque le fer a pris à peu près la forme prismatique, on le refoule par bouts en le plaçant entre B et N. Le squeezer peut être considéré, pour les avantages aussi bien que pour les inconvénients, comme tenant le milieu entre le marteau et le laminoir.

On fait usage depuis quelques années, pour le travail des grosses pièces de fer, d'une machine appelée *marteau pilon* ou *marteau à vapeur*. Cette machine se compose d'une enclume sur laquelle vient battre une masse de fonte du poids de 3000 à 5000 kilogrammes, armée, comme l'enclume, d'une panne de fer aciéreux ; cette masse peut se mouvoir entre deux coulisses verticales portées par un bâti de fonte ; elle est attachée à la tige d'un piston qui se meut dans un corps de pompe où l'on fait arriver à volonté de la vapeur à haute pression. L'entrée et la sortie de la vapeur sont réglées par un tiroir que l'on peut disposer de manière à donner au marteau une course déterminée à l'avance : cette

condition est très importante dans la pratique, car elle permet de donner aux pièces un *calibre* exact en arrêtant le marteau à une distance de l'enclume précisément égale à l'épaisseur que doit avoir la pièce forgée.

## FABRICATION DE LA TOLE.

Le fer réduit en feuilles porte le nom de *tôle*.

Les *tôles fines* ont une épaisseur égale à $0^m,0015$ ou encore plus faible : l'épaisseur des *tôles moyennes* varie entre $0^m,0015$ et $0^m,006$; on comprend sous le nom de *tôles fortes* celles dont l'épaisseur dépasse cette dernière limite.

Le fer qu'on emploie pour la fabrication de la tôle doit toujours être de très bonne qualité. On fait des tôles fortes et moyennes avec du fer puddlé, mais on se sert de fer affiné au charbon de bois pour fabriquer les tôles fines.

Toutes les tôles anciennes étaient obtenues au moyen du marteau; cette méthode, aujourd'hui très peu employée, donne des produits de bonne qualité, mais d'une épaisseur généralement peu uniforme.

On a remplacé dans la plupart des usines l'action du marteau par celle du laminoir. On coupe des barres de fer plat en morceaux, appelés *bidons*, d'une longueur égale à la largeur que doit avoir la feuille de tôle. Les bidons sont portés au rouge blanc dans un four à réchauffer; on les passe alors dans un premier équipage de cylindres, de manière que leur longueur soit parallèle à l'axe des cylindres; chaque fois que le bidon passe entre les cylindres on les rapproche au moyen de vis de pression. La feuille de tôle est reportée au four à réchauffer; on la fait ensuite passer entre les cylindres finisseurs, dont la surface est dressée et polie avec soin. La tôle est soumise à un recuit afin qu'elle reprenne toute sa malléabilité que l'action du laminoir tend à diminuer; le recuit est indispensable pour les tôles fines. Les feuilles de tôle sont coupées à la grandeur convenable au moyen de cisailles; lorsqu'elles doivent être converties en fer-blanc, on superpose un grand nombre de feuilles qu'on chauffe au rouge brun dans un four et que l'on comprime ensuite à la presse hydraulique. Cette opération a pour but de rendre les feuilles exactement planes.

## FABRICATION DU FIL DE FER.

On emploie pour fabriquer le fil de fer les meilleures qualités de fer fort. On distingue, parmi les fers forts, les *fers durs* et les *fers mous;* les premiers donnent de meilleurs fils que les seconds, qui sont sujets à se crevasser par l'action de la filière. Le fil de fer de très bonne qualité est fabriqué avec du fer affiné au charbon de bois. Les fils préparés avec le

fer puddlé ont beaucoup de dureté ; on les emploie pour confectionner les *pointes de Paris*.

Le fer qui doit être transformé en fils est d'abord réduit par le laminoir en barres rondes de $0^m,003$ à $0^m,009$ de diamètre et de 30 à 50 mètres de longueur. On enroule sur une bobine une de ces barres qu'on a recuites avec soin de manière à leur donner toute la ductilité possible ; on effile une des extrémités de la barre et on l'engage dans le premier trou de la *filière*. La filière est une plaque d'acier très dur, percée d'une série de trous légèrement coniques, dont les diamètres vont en décroissant d'une manière presque insensible. Une pince est fixée à l'extrémité d'une chaîne portée par une bobine qui se meut autour d'un axe vertical ; elle vient saisir l'extrémité appointée de la barre qui traverse forcément la filière et vient s'enrouler sur la bobine. Le fil est alors reporté sur la première bobine ; on engage son extrémité dans le second trou de la filière, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il soit réduit au diamètre demandé. Il est nécessaire de recuire de temps en temps les fils, qui, sans cette précaution, deviendraient cassants : le recuit s'opère en chauffant les paquets de fils avec du poussier de charbon dans des marmites annulaires de fonte. On doit décaper les fils après le recuit ; en effet, l'oxyde dont ils sont recouverts pourrait user la filière, ou du moins produirait des stries longitudinales à la surface du fil. Le décapage s'opère avec de l'eau contenant 1/240 de son volume d'acide sulfurique.

---

## DIFFÉRENTES ESPÈCES DE FONTES.

Le fer, en se combinant dans les hauts fourneaux avec une certaine quantité de carbone, devient fusible et prend le nom de *fonte*.

La fonte n'est pas formée seulement de fer et de carbone ; elle contient quelques corps étrangers, tels que le silicium, le manganèse, le phosphore, qui exercent souvent une grande influence sur ses propriétés.

Les fontes sont divisées en trois espèces principales, savoir : la *fonte noire*, la *fonte grise* et la *fonte blanche*.

On peut ajouter à ces trois espèces la *fonte truitée*, qui est un mélange de fonte blanche et de fonte grise.

On distingue aussi une espèce particulière de fonte qui provient du traitement des minerais manganésifères, et que l'on nomme *fonte blanche manganésifère*.

Avant d'indiquer les propriétés de ces différentes fontes, nous ferons connaître les résultats de quelques analyses de fontes :

| | FONTES GRISES obtenues PAR LE CHARBON DE BOIS. | | FONTE GRISE DU BERRY obtenue par un mélange DE COKE ET DE CHARBON. |
|---|---|---|---|
| | CHAMPAGNE. | NIVERNAIS. | |
| Carbone | 2,100 | 2,254 | 2,319 |
| Silicium | 1,060 | 1,030 | 1,920 |
| Phosphore | 0,869 | 1,043 | 0,188 |
| Manganèse | trace | trace | trace |
| Fer | 95,971 | 95,673 | 95,573 |
| | 100,000 | 100,000 | 100,000 |

*Fontes grises au coke.*

| | PAYS DE GALLES. | | | FRANCHE-COMTÉ. | CREUZOT. |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone | 2,450 | 2,550 | 1,666 | 2,800 | 2,021 |
| Silicium | 1,620 | 1,200 | 3,000 | 1,160 | 3,490 |
| Phosphore | 0,780 | 0,440 | 0,492 | 0,351 | 0,604 |
| Manganèse | trace | trace | trace | trace | trace |
| Fer | 95,150 | 95,810 | 94,842 | 95,689 | 93,885 |
| | 100,000 | 100,000 | 100,000 | 100,000 | 100,000 |

*Fontes au charbon de bois, par M. Berthier.*

| | Fer et manganèse. | Carbone. | Silicium. |
|---|---|---|---|
| Belabre | 96,77 | 2,95 | 0,28 |
| Autrey | 96,20 | 3,50 | 0,30 |
| Bèze | 96,88 | 3,05 | 0,07 |
| Saint-Dizier | 96,00 | 3,60 | 0,40 |
| Suède | 95,30 | 4,20 | 0,50 |
| Trédion | 95,90 | 3,60 | 0,50 |
| Lohe | 96,05 | 3,50 | 0,45 |

*Fontes blanches obtenues par le charbon de bois.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Carbone | 2,324 | 2,636 | 2,690 | 2,441 |
| Silicium | 0,840 | 0,260 | 0,230 | 0,230 |
| Phosphore | 0,703 | 0,280 | 0,162 | 0,185 |
| Manganèse | trace | 2,137 | 2,590 | 2,490 |
| Fer | 96,133 | 94,687 | 94,328 | 94,654 |
| | 100,000 | 100,000 | 100,000 | 100,000 |

Certaines variétés de fontes contiennent plus de carbone que celles qui se trouvent inscrites dans les tableaux précédents; la proportion du carbone peut quelquefois s'élever dans les fontes jusqu'à 4 et 5 pour 100. Cette composition s'approche de celle d'un carbure à proportions définies représenté par la formule $Fe^4C$.

### FONTE NOIRE.

La fonte noire peut prendre l'empreinte du marteau, toutefois elle se casse facilement; sa texture présente de gros grains au milieu desquels on aperçoit très distinctement des paillettes de graphite : la présence de ce corps donne à la fonte noire sa couleur caractéristique. La fonte a donc la propriété de dissoudre du charbon sous l'influence de la chaleur, et de le laisser déposer sous la forme de graphite quand elle se refroidit lentement.

Lorsqu'on traite la fonte noire par les acides, elle dégage de l'hydrogène, qui est toujours accompagné d'un carbure d'hydrogène fétide, et laisse un résidu de graphite.

La fonte noire est plus fusible que les autres fontes; elle se produit dans les hauts fourneaux lorsqu'on a employé un excès de charbon par rapport au minerai; elle est très recherchée pour les moulages en seconde fusion.

### FONTE GRISE.

La fonte grise provient en général de minerais de bonne qualité, lorsque le haut fourneau fonctionne régulièrement et à une température très élevée; elle est d'un gris foncé, et quelquefois d'un gris clair. Sa cassure est grenue; elle est toujours poreuse; elle ne prend jamais un beau poli. Sa densité varie entre 6,79 et 7,05. Elle se laisse limer, couper au ciseau, et forer facilement. Traitée par les acides, elle laisse un résidu de graphite, qui est moins considérable que pour la fonte noire. La fonte grise contient toujours une quantité notable de silicium.

Cette fonte exposée à l'air s'oxyde avec plus de rapidité que la fonte blanche, parce qu'elle est plus poreuse que cette dernière.

Lorsqu'après avoir fondu la fonte grise, on la refroidit subitement en la coulant dans l'eau froide, on lui fait éprouver une sorte de trempe, et on la transforme en *fonte blanche*. Cette modification se produit toujours partiellement lorsqu'une fonte grise est refroidie trop brusquement; la fonte devient alors beaucoup plus dure et plus cassante : on peut du reste l'adoucir en la faisant fondre de nouveau et refroidir lentement. Toutes les fontes blanches ne s'adoucissent pas par le recuit; celles qui contiennent du manganèse restent toujours blanches.

Dans la fonte blanche obtenue par la trempe d'une fonte grise, le charbon se trouve probablement en combinaison avec le fer, et non plus

à l'état de graphite ; car lorsqu'on dissout cette fonte dans un acide, elle ne laisse plus de résidu noir, et la plus grande partie du carbone qu'elle contient se dégage à l'état de carbure d'hydrogène.

La fonte noire et la fonte grise coulées dans des manchons de fer épais éprouvent une sorte de liquation ; les parties qui touchent aux parois du moule, qui se sont refroidies en premier lieu, et qui sont probablement moins fusibles, ne contiennent environ que 1 ou 1,5 pour 100 de charbon ; elles sont très dures et possèdent la plupart des propriétés de l'acier, tandis que les parties centrales sont riches en carbone et beaucoup plus fusibles. On profite souvent de cette propriété pour durcir à la surface les pièces de fonte qui servent à la confection des laminoirs.

Le phosphore contenu dans les fontes grises diminue leur ténacité, mais augmente leur fluidité, et les rend propres au moulage des objets d'art.

La fonte grise sert, soit pour le moulage en première fusion, soit pour l'affinage.

## FONTE BLANCHE.

Nous avons dit que l'on peut obtenir de la fonte blanche en refroidissant subitement la fonte grise ; mais les fontes blanches ordinaires se produisent dans les hauts fourneaux, soit en traitant des minerais manganésifères, soit en employant un excès de minerai par rapport au charbon.

La fonte blanche possède un éclat métallique ; elle est quelquefois d'un blanc d'argent ; lorsqu'elle est manganésifère, elle cristallise souvent en pyramides quadrangulaires volumineuses. Sa densité varie entre 7,44 et 7,84.

La fonte blanche est très dure ; elle ne peut être entamée par la lime et casse sous le marteau sans en recevoir l'empreinte. Elle résiste à l'écrasement mieux que la fonte grise. Elle est plus fusible que la fonte grise, mais elle reste toujours à l'état de fusion pâteuse, tandis que la fonte grise acquiert une grande fluidité. La fonte blanche fond entre 1050 et 1100°, tandis que la fonte grise n'entre en fusion que vers 1200°.

Le carbone paraît s'y trouver dans un autre état que dans la fonte grise ; en effet, lorsqu'on traite la fonte blanche par un acide, on n'obtient pas de résidu de graphite.

Les fontes blanches sont d'autant plus dures qu'elles contiennent plus de charbon (M. Karsten). On les emploie quelquefois pour le moulage, mais elles sont presque toujours affinées. Les fontes manganésifères servent en général à la fabrication des aciers de forge ou des fers aciéreux.

## FABRICATION DES OBJETS MOULÉS EN FONTE.

La fonte des hauts fourneaux est employée immédiatement pour le moulage de certains objets, tels que tuyaux, plaques de cheminée, grilles, colonnes de fonte, etc. La fonte liquide, au sortir du creuset, se rend par des rigoles dans une série de moules de sable creusés dans le sol de l'usine et les remplit successivement. Pour les pièces de petites dimensions, telles que les marmites, les ouvriers viennent prendre de la fonte au trou de coulée dans de grandes poches de tôle revêtues d'argile, qui sont portées par deux hommes; la fonte est versée ensuite dans les moules. L'opération est continue et ne se fait pas à des intervalles réglés comme la coulée des gueuses.

Les objets fabriqués de cette manière sont dits *moulés en première fusion*. Les fontes employées pour ce genre de moulage sont des fontes grises à grains fins, ne contenant pas de paillettes de graphite ; on n'emploie jamais les fontes blanches pour le moulage, parce qu'elles sont trop cassantes et que d'ailleurs elles ne deviennent pas assez fluides pour prendre exactement la forme des moules.

Lorsque les objets moulés doivent être très homogènes et très résistants, on a recours au *moulage en seconde fusion*. Il en est de même lorsqu'on doit couler de grosses pièces pour lesquelles la fonte amassée dans le creuset d'un seul haut fourneau ne suffirait pas. Les fontes employées pour le moulage en seconde fusion sont des fontes noires, grises ou truitées, qui peuvent perdre une petite quantité de carbone sans que les objets moulés deviennent cassants et difficiles à travailler.

La fonte est refondue dans des *cubilots* ou dans des *fours à réverbère*.

Le cubilot, souvent appelé *fourneau à la Wilkinson*, est un fourneau à cuve dont la hauteur varie entre $1^m,50$ et 4 mètres (pl. XXXI, fig. 3). Il est construit avec des briques réfractaires maintenues par des plaques de fonte verticales qui sont réunies par une couronne AB, également de fonte ; la maçonnerie est isolée de l'armature extérieure par une couche de scories bien tassées. La partie inférieure de la cuve est un plan incliné PQ revêtu d'argile réfractaire. La combustion est activée par le vent d'une ou de plusieurs tuyères placées dans un même plan horizontal ou les unes au-dessus des autres.

On commence par remplir la cuve de coke ; lorsque la masse de combustible est incandescente, on charge des *gueusets* par la partie supérieure G ; à mesure que les charges s'affaissent, on ajoute de la fonte et du coke alternativement. On s'attache surtout à opérer une fusion rapide, afin que la fonte reste exposée le moins longtemps possible à l'action oxydante du vent des tuyères ; le déchet résultant de l'oxydation de la fonte ne doit pas s'élever à plus de 7 pour 100. Lorsqu'on a obtenu une

quantité suffisante de fonte en fusion, on débouche le trou de coulée C, et l'on fait écouler le métal fondu dans les moules ou on le reçoit dans des poches. Pour la confection des pièces de très grandes dimensions, on fait arriver dans le même moule la fonte produite par trois ou quatre cubilots ; mais, dans ce cas, on préfère employer les fours à réverbère.

Les fours à réverbère permettent de fondre en une seule opération plusieurs milliers de kilogrammes de fonte. La sole est ordinairement concave ; on a soin de la recouvrir d'un lit d'escarbilles de coke, qui viennent nager à la surface du bain métallique et le préservent de l'oxydation. Dans les fours bien construits, le déchet est à peu près le même que dans les cubilots ; on brûle 55 à 60 kilogrammes de houille pour fondre 100 kilogrammes de fonte.

Dans la fonderie de canons de fonte de Liége, les fours à réverbère portent deux trous de coulée placés l'un au-dessus de l'autre ; la *culasse* et le *tonnerre* de chaque pièce, qui doivent être aussi résistants que possible, sont coulés avec la partie supérieure du bain qui est la plus liquide et la plus homogène ; on achève de remplir le moule avec la partie inférieure du bain métallique.

On emploie d'ordinaire, pour la fabrication des bouches à feu, des mélanges de fonte blanche et de fonte grise. La fonte présente une dureté suffisante pour résister aux déformations produites par les projectiles, elle se prête d'ailleurs assez bien au forage ; mais elle présente l'inconvénient de s'oxyder aisément et de cristalliser sous l'influence de vibrations répétées, de sorte que les canons de fonte qui ont tiré plusieurs milliers de coups deviennent souvent très cassants et doivent être mis hors de service.

### Étamage des pots de fonte.

On fabrique en Angleterre un grand nombre d'ustensiles de cuisine de fonte étamée. Les objets sont coulés en seconde fusion avec de la fonte grise ; ils sont remarquables par leur faible épaisseur. On les soumet à un recuit en les chauffant dans de grands vases de fonte contenant de la poussière de houille. Ils sont ensuite polis sur le tour, extérieurement à la lime et intérieurement au ciseau. On les étame ensuite par le procédé ordinaire, au moyen du sel ammoniac et de l'étain en fusion.

### Poterie de fonte émaillée.

Dans plusieurs parties de l'Allemagne, et surtout en Silésie, on fabrique des pots de fonte émaillée qui sont plus durables que les pots étamés. La fonte est d'abord décapée avec de l'acide sulfurique étendu, puis lavée à grande eau ; on verse ensuite dans chaque pot un premier émail, délayé avec de l'eau et formé de 1 partie d'argile très pure, d'une petite quantité de feldspath et de 4 parties d'un verre préparé en fondant 5 parties de

sable très blanc avec 8 parties de borax fondu. Pendant que la couche d'émail est encore humide, on la saupoudre, au moyen d'un tamis, d'une couche d'un second émail qu'on obtient en fondant 6 parties de silice, 3 de borax et 2 de soude. Les pots sont ensuite chauffés au rouge vif dans un moufle de fonte.

La poterie émaillée de Silésie présente beaucoup de dureté ; elle s'écaille difficilement par l'action de la chaleur, à cause des deux couches d'émail inégalement dilatables qui la recouvrent, en sorte que la couche extérieure peut suivre sans difficulté les mouvements de contraction et de dilatation du métal.

En France et en Angleterre, on a essayé de fabriquer aussi des objets de fonte émaillée.

---

## ACIERS.

On donne le nom d'*acier* à un carbure de fer contenant des traces de silicium et de phosphore, et dans lequel la proportion de carbone ne dépasse jamais un centième. L'acier contient plus de charbon que le fer du commerce et moins que la fonte.

Voici la composition des principaux aciers :

| | Anglais, 1re qualité. | Isère. | Français, 1re qualité. | Français, 2e qualité. |
|---|---|---|---|---|
| Carbone . . . . . | 0,62 | 0,65 | 0,65 | 0,94 |
| Silicium . . . . . | 0,03 | 0,00 | 0,04 | 0,08 |
| Phosphore . . . . . | 0,03 | 0,08 | 0,07 | 0,11 |
| Fer . . . . . | 99,32 | 99,27 | 99,24 | 98,87 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

(Gay-Lussac.)

L'acier peut contenir en outre de petites quantités de manganèse, d'aluminium, de cuivre, et quelquefois même des traces d'arsenic. Les aciers de Siegen, durs et de bonne qualité, peuvent contenir jusqu'à 0,004 ou 0,006 de cuivre ; les fontes qui fournissent ces aciers renferment une quantité de cuivre beaucoup moindre : ce métal n'est donc pas oxydé pendant l'opération de l'affinage. (M. Stengel.)

L'acier est plus dur que le fer ; il peut prendre un beau poli ; sa texture présente des grains très fins, égaux et serrés. Il est sonore et rend des sons agréables.

L'acier que l'on porte à une température rouge et que l'on refroidit subitement, éprouve le phénomène de la *trempe ;* il devient excessivement dur, très cassant, et peut même rayer le verre. Cette propriété de l'acier est celle dont les arts tirent le parti le plus avantageux.

La dureté d'une trempe dépend de la température à laquelle l'acier a été porté et de la nature du corps qu'on emploie pour le refroidir.

Pour produire une trempe très dure, il faut porter l'acier au rouge blanc, et le plonger dans de l'eau très froide, ou mieux dans du mercure.

Les trempes douces s'obtiennent en refroidissant l'acier dans des corps gras ou dans de la résine en fusion.

Quelquefois, dans les arts, on trempe l'acier en le chauffant à une température élevée, et le refroidissant subitement. Mais, le plus souvent, on fait subir à l'acier une trempe plus forte que celle qu'il doit garder, et on le *recuit* à des températures variables pour lui donner le degré de dureté que l'on désire. Pendant le recuit, l'acier perd d'autant plus de dureté qu'on le chauffe à une température plus élevée.

L'ouvrier apprécie le point convenable pour le recuit en profitant de la propriété que présente l'acier de prendre des teintes qui varient avec la température à laquelle il est exposé.

Ces teintes sont dues à la formation d'une couche très mince d'oxyde de fer qui produit les phénomènes des anneaux colorés. La chaleur donne à l'acier les teintes suivantes :

A 220°, jaune clair ;
245°, jaune d'or ;
255°, brun ;
265°, pourpre :
285 à 290°, bleuâtre;
300°, indigo ;
320°, vert d'eau.

Les rasoirs, les canifs sont recuits au jaune ; les ciseaux, les couteaux se recuisent au brun ; les ressorts de montres au bleu; les ressorts de voitures au rouge brun, etc.

On juge encore de la température du recuit en suivant les altérations qu'éprouve une couche de suif dont on recouvre l'acier pendant qu'on le chauffe. Pour opérer les premiers recuits au jaune, on s'arrête au moment où le suif répand des fumées blanches ; on obtient le recuit au brun, en chauffant jusqu'à ce que les vapeurs soient très abondantes et colorées ; pour le recuit au bleu, on doit élever la température de l'acier jusqu'à ce que le suif soit sur le point de s'enflammer.

L'acier éprouve par la trempe une modification comparable à celle que subit la fonte grise. Après la trempe, le carbone ne s'y trouve plus dans le même état qu'avant la trempe. En effet, l'acier non trempé, traité par un acide, se dissout en laissant un résidu très sensible de graphite, tandis que l'acier trempé ne laisse pas de résidu de graphite lorsqu'on le traite par les acides ; le carbone se dégage à l'état de carbure d'hydrogène.

La trempe fait varier la densité de l'acier. Avant la trempe, la densité de l'acier est 7,738, et après, elle devient 7,704. L'acier perd sa sono-

rité lorsqu'on le trempe, et ne rend plus que des sons ternes et voilés.

Nous dirons à quels signes on peut reconnaître le meilleur acier : 1° un acier de bonne qualité, trempé à une température peu élevée, devient très dur; 2° sa dureté est uniforme dans toute sa masse; 3° après la trempe, il résiste au choc sans se rompre et ne perd sa dureté que par un recuit très intense; 4° il se soude avec facilité et sans se fendiller; 5° il montre dans sa cassure un grain fin et égal; il est très dense et peut recevoir un beau poli.

On divise les aciers en quatre variétés principales : l'*acier naturel*, l'*acier de cémentation*, l'*acier fondu*, l'*acier damassé*.

## ACIER NATUREL.

Cet acier porte souvent aussi le nom d'*acier de forge* ou d'*acier de fonte*. On l'obtient en affinant incomplétement la fonte dans des creusets profonds, au contact de l'air ou sous l'influence de l'oxyde de fer qui la décarburent en partie. La fonte contient plus de carbone que l'acier ; on comprend donc qu'en enlevant à la fonte une partie de son carbone, on puisse la transformer en acier.

Les fontes manganésifères sont celles qui conviennent le mieux pour la fabrication de l'acier de forge. En effet, les minerais qui contiennent du manganèse donnent des laitiers très fusibles et par suite des fontes d'une grande pureté. De plus, ces fontes contiennent du manganèse qui produit pendant l'affinage des scories très fusibles et beaucoup moins oxydantes que les silicates de fer ; ces scories acquièrent une grande fluidité et s'écoulent facilement sous l'action du marteau; elles agissent assez lentement sur le carbone de la fonte, en sorte qu'on peut arrêter l'affinage au point convenable (M. Berthier). La présence d'une petite quantité de manganèse donne de la blancheur à l'acier et paraît contribuer à la conservation de ses bonnes qualités pendant le travail à chaud; mais le manganèse n'augmente pas la dureté de l'acier ; le fer doux contient souvent plus de manganèse que l'acier, et des aciers très durs, fabriqués en Styrie avec des minerais manganésifères, ne renfermaient pas de trace de manganèse. (M. Karsten.)

L'affinage de la fonte pour acier se fait dans des petits foyers semblables aux *feux* de la méthode comtoise. Cette opération ne peut être faite que par des ouvriers adroits et très exercés ; le travail devient plus facile quand on emploie des fontes blanches contenant peu de carbone : on fait usage dans ce cas de creusets un peu profonds, afin que la fonte ne soit pas trop promptement décarburée sous l'action du vent de la tuyère. Le traitement de la fonte blanche donne moins de déchet et consomme moins de combustible que celui de la fonte grise.

L'acier brut est réduit en barres de $0^m,04$ de côté, qui sont loin d'être

homogènes et qu'on est obligé de soumettre au *raffinage*. On commence par chauffer les barres d'acier au rouge et on les étire en lames minces sous un martinet très léger ; on trempe les lames et on les casse en les frappant sur l'arête d'une enclume ; on assortit les fragments les plus durs avec les plus mous, de manière à en former des *trousses* qu'on réchauffe et qu'on forge plusieurs fois de suite. Afin de s'opposer autant que possible à la décarburation de l'acier pendant le raffinage, on le recouvre d'argile en poudre, de sable, ou mieux de scories manganésifères préparées pour cet usage.

L'acier naturel est moins cher que les autres aciers ; il est moins fragile à froid, plus facile à travailler à chaud ; il se soude aisément à lui-même ou au fer ; mais cet acier est moins homogène et moins dur que les autres aciers, et de plus il est sujet aux gerçures et aux pailles.

Cet acier est principalement employé pour la confection des instruments aratoires, des outils, des armes, etc.

Dans l'extraction du fer par la méthode catalane, on carbure souvent assez le fer pour le transformer en acier naturel.

## ACIER DE CÉMENTATION.

La *cémentation* est une opération dans laquelle on acière le fer en le chauffant pendant longtemps au contact du charbon en poudre. Le fer se combine alors avec un centième environ de carbone, et se transforme en acier.

On se sert, pour la cémentation, de creusets ou de caisses de tôle ou de briques réfractaires, qui sont placés dans un fourneau de telle manière que la flamme les enveloppe de tous côtés. Les caisses sont remplies de couches alternatives d'une matière charbonneuse nommée *cément*, et de barres de fer d'environ $0^m,01$ d'épaisseur, qu'on dispose de manière qu'elles ne se touchent pas. On place dans les caisses des tiges de fer nommées *éprouvettes*, que l'on retire de temps en temps, et dont on se sert pour apprécier le degré de la cémentation. La température qui convient le mieux pour la cémentation du fer paraît être le point de fusion du cuivre (800°) ; dans tous les cas, elle ne doit pas être assez élevée pour faire entrer l'acier en fusion ; on obtiendrait alors, non pas de l'acier fondu, mais de la fonte grise. (M. Karsten.)

La figure 5, planche XXXI représente un fourneau de cémentation. Le combustible, qui est le plus souvent la houille grasse à longue flamme, est brûlé sur une grille G de même longueur que les caisses de briques réfractaires CC ; la flamme entoure ces caisses de tous côtés en passant dans une série de carneaux *aaa*... ; les produits de la combustion se dégagent ensuite par l'ouverture M de la voûte surbaissée qui recouvre les caisses et par les deux cheminées latérales HH. Un vaste cône de

maçonnerie recouvre le fourneau et entraîne la fumée hors de l'usine.

Les barres de fer atteignent au bout d'un jour de chauffage la température convenable pour la cémentation qui doit être maintenue pendant six jours. On laisse refroidir le fourneau pendant huit jours.

Le fer qu'on emploie de préférence pour fabriquer l'acier de cémentation est le fer provenant de minerais fondus et affinés au charbon de bois. Ce fer doit être très dense, plutôt dur que mou, aussi exempt que possible de pailles et de cendrures, car ces défauts persistent dans l'acier, même après des corroyages réitérés.

Les barres d'acier cémenté sont plus carburées à leur surface que dans l'intérieur ; leur cassure doit être lamelleuse, blanche et mate : si elle est restée brillante dans les parties centrales, cela prouve que le fer ne s'est pas complétement carburé ; si la cassure présente des grains excessivement fins et d'un gris noirâtre, l'aciération a été poussée plus loin et l'acier est devenu *sauvage*, c'est-à-dire très dur et difficile à forger. L'acier de cémentation est aussi cassant que l'acier trempé, quand on le sort des caisses après un refroidissement de huit jours; sa surface est couverte de bulles ou ampoules, ce qui lui a fait donner dans le commerce le nom d'*acier poule*. Cet acier est soumis au raffinage comme l'acier naturel ; il se travaille moins facilement à froid et à chaud, mais il possède plus de dureté et convient à la confection d'un grand nombre d'instruments qui doivent être très durs, comme les burins, les limes, les râpes, etc.

On a beaucoup varié d'opinions sur la composition des céments qui conviennent le mieux pour la production de l'acier ; on se sert ordinairement de charbon en poudre mélangé d'une petite quantité de cendres et de sel marin.

On cémente quelquefois de petites pièces de fer par un procédé qui porte le nom de *trempe en paquets*, et qui consiste à chauffer dans des caisses de tôle, de fonte ou de terre, des objets de fer avec un cément composé de charbon, de suie, de cendres et de sel marin.

Plusieurs corps, autres que le charbon, peuvent donner de la dureté au fer ; il suffit, par exemple, de frotter une lame de fer chauffée au rouge, avec un cristal de cyanoferrure de potassium, pour lui donner à la surface la dureté de l'acier.

On cémente aussi le fer quand on le chauffe au rouge en présence de l'hydrogène bicarboné (gaz d'éclairage) ; ce gaz est décomposé et le carbone qu'il contient se combine avec le fer.

On fait usage d'une sorte de *cémentation inverse* (ce qui arrive lorsqu'on veut diminuer la dureté de la surface d'un acier, par exemple pour les planches d'acier destinées au travail du burin) ; on chauffe alors l'acier pendant cinq ou six heures, à une chaleur blanche, dans de la limaille de fer.

## ACIER FONDU.

Cet acier est le plus homogène et le plus estimé. On l'obtient en fondant l'acier de cémentation. Il est très dur ; il peut prendre un beau poli, et présente souvent la propriété précieuse de se tremper par la seule action de l'air.

L'acier fondu est employé pour la bijouterie d'acier ; les burins, les limes fines, les rasoirs, les instruments de chirurgie, et en général tous les objets qui doivent présenter un tranchant très fin ou une grande dureté, sont fabriqués avec de l'acier fondu.

Cet acier est plus fragile et plus difficile à travailler que les autres aciers ; lorsqu'on le forge à une température trop élevée il s'égrène sous le marteau. On le prépare en fondant l'acier de cémentation à une température de 1300 à 1400° centigrades, dans des creusets de terre réfractaire qu'on chauffe dans un fourneau à vent tel que celui qui est représenté planche XXXI, fig. 6. L'ouverture supérieure du fourneau, par laquelle on charge le coke, est ordinairement de niveau avec le sol de l'atelier, afin qu'on puisse retirer plus facilement le creuset ; le cendrier s'ouvre alors dans une galerie souterraine. L'acier fondu est coulé dans des lingotières de fonte ; les barres ainsi obtenues sont *raffinées*, c'est-à-dire soumises à une série de martelages et d'étirages à chaud qui doivent être opérés avec de grandes précautions, et qui ont pour effet de donner à l'acier fondu une certaine malléabilité.

## ACIER DAMASSÉ.

On donne ce nom à une variété d'acier qui se recouvre d'une espèce de moiré lorsqu'on le traite par des acides étendus ; on le nomme souvent *acier Wootz* ou *acier indien*.

On obtient un acier propre au damassage en laissant refroidir lentement de l'acier riche en carbone ; il se forme alors dans la masse des carbures de fer à proportions définies qui peuvent cristalliser et apparaître ensuite par l'action des acides.

On a préparé également un acier damassé comparable à l'acier Wootz, en fondant du fer de bonne qualité avec 2 centièmes de noir de fumée ou de coke. Lorsqu'on se sert de ce dernier charbon, l'acier contient en général quelques millièmes d'aluminium ; on a du reste signalé la présence de ce métal dans plusieurs aciers damassés venant de l'Inde.

(M. Bréant.)

On forme aussi des aciers damassés en alliant à l'acier ordinaire du chrôme, de l'argent, du rhodium, du platine, de l'aluminium (MM. Faraday, Bréant, Berthier, Fischer, Stodart, etc). M. le duc de Luynes a produit de très belles lames damassées en alliant à l'acier de petites quantités de tungstène ou de molybdène.

La méthode la plus sûre pour obtenir un acier propre au damassage consiste à fondre dans un creuset réfractaire 5 kilogrammes de fer très pur avec 1/12 de graphite, 1/32 de battitures de fer et 1/24 de dolomie servant de flux. Pour faire apparaître le damassé, on décape l'acier avec du sulfate de fer contenant une certaine quantité de sulfate d'alumine. L'acier damassé ainsi préparé paraît être beaucoup plus dur que le meilleur acier fondu. (M. Anocoff.)

## ANALYSE DES FONTES ET DES ACIERS.

Les fontes et les aciers peuvent contenir, outre le fer et le carbone, des quantités variables de silicium, d'aluminium, de manganèse, de phosphore et de soufre.

Nous dirons d'abord comment on reconnaît que ces corps ne se trouvent pas dans les fontes à l'état de combinaisons oxygénées, en prenant pour exemple le silicium ; ce que nous dirons pour ce corps sera applicable aux autres.

Si l'on admettait qu'une fonte fût formée de fer et de silice, il est évident qu'en la traitant par un acide elle donnerait une quantité d'hydrogène moins forte qu'un même poids de fer pur. Mais l'expérience démontre, au contraire, que les fontes silicifères produisent, en se dissolvant dans les acides faibles, plus d'hydrogène qu'un poids égal de fer pur. La présence de cet excès d'hydrogène s'explique facilement en admettant que les fontes contiennent du silicium et non de la silice : en effet, 1 équivalent de silicium, 266,74, décompose, sous l'influence de l'acide sulfurique faible, 3 équivalents d'eau, et en élimine 3 équivalents d'hydrogène : $Si + 3HO = SiO^3 + 3H$, tandis que 1 équivalent de fer, qui pèse 350, ne peut mettre en liberté qu'un seul équivalent d'hydrogène. Il n'est donc pas étonnant qu'une fonte contenant du silicium dégage plus d'hydrogène lorsqu'on la traite par les acides, que le même poids de fer pur. Et de plus, quand on analyse une fonte riche en silicium, et qu'on dose ce métalloïde à l'état de silice, le poids de la silice ajouté à celui du fer qui a été trouvé par l'analyse excède toujours le poids même de la fonte.

Il est donc parfaitement constaté que les fontes ne renferment pas d'oxygène. Nous dirons maintenant comment on détermine la proportion de chacun des corps simples qui se trouvent unis au fer dans la fonte.

### Dosage du silicium.

On dissout la fonte ou l'acier dans l'eau régale, on évapore la liqueur à sec ; le résidu est mêlé avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de soude, on le chauffe au rouge dans un creuset de platine ; on le redissout dans l'acide chlorhydrique, et l'on évapore de nouveau à sec : la

silice devient insoluble. On la lave avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et on la pèse; le poids du silicium est déduit de la quantité de silice ainsi déterminée.

### Dosage du carbone.

On ne peut déterminer la proportion du carbone d'une fonte en la traitant par un acide et pesant le résidu; en effet, on sait qu'une grande partie du carbone, et souvent même la totalité se dégage dans ce cas à l'état de combinaison avec l'hydrogène.

On peut employer pour l'analyse des fontes un appareil dans lequel la fonte pulvérisée et mélangée à du bi-oxyde de mercure est soumise à l'action d'un courant d'oxygène; le fer passe à l'état de sesqui-oxyde, et le carbone forme de l'acide carbonique qui vient se rendre avec l'excès d'oxygène dans un tube gradué; on détermine aisément la proportion de chacun de ces gaz en absorbant l'acide carbonique par la potasse. Le mélange de fonte et de bi-oxyde de mercure est placé dans une nacelle de platine et introduit dans un tube de porcelaine que l'on chauffe au rouge. (Gay-Lussac.)

On a proposé, pour évaluer la proportion de carbone contenue dans une fonte, de traiter par du bichlorure de cuivre la fonte pulvérisée ; on obtient ainsi du protochlorure de cuivre, du cuivre métallique, du chlorure de fer et du carbone. On décante la liqueur et l'on reprend le résidu par une nouvelle quantité de bichlorure de cuivre mêlée d'un peu d'acide chlorhydrique ; le cuivre se dissout, mais le carbone reste à l'état insoluble et l'on peut en déterminer la quantité. (Berzelius.)

On analyse aussi la fonte en la brûlant avec de l'oxyde de cuivre ou mieux avec un mélange de chlorate de potasse et de chromate de plomb dans un appareil à analyse organique ; on introduit à l'extrémité du tube à combustion du chlorate de potasse qui, en dégageant de l'oxygène, complète la combustion de la fonte et chasse l'acide carbonique qui reste dans le tube : la fonte est transformée en oxyde de fer et en acide carbonique. Cet acide est retenu par un appareil de Liebig qui contient de la potasse; on peut donc déterminer son poids et par conséquent celui du carbone. Le soufre, s'il en existe dans la fonte, reste à l'état de sulfate de plomb dans le tube à combustion ; on le dose dans une autre expérience. (M. Regnault.)

### Dosage du phosphore.

Pour déterminer la proportion de phosphore que contient une fonte, on la dissout dans l'eau régale ; on sépare la silice par une évaporation à sec et par des lavages à l'eau acidulée; on verse dans la liqueur un carbonate alcalin : l'acide phosphorique se précipite alors à l'état de phosphate de fer basique, mélangé d'oxyde de fer. Le précipité est calciné avec un excès de potasse dans un creuset d'argent, et transformé ainsi en

phosphate de potasse qu'on sépare de l'oxyde de fer au moyen de l'eau; la liqueur sursaturée par un acide est mêlée avec un excès de chlorure de calcium et précipitée par l'ammoniaque : il se forme ainsi du phosphate de chaux dont la composition est connue.

On peut aussi ajouter à la dissolution de phosphate de potasse une quantité de sel de fer au maximum, contenant une proportion connue d'oxyde de fer, et verser ensuite de l'ammoniaque. On obtient ainsi un mélange de phosphate de fer et de peroxyde de fer dont on détermine le poids; si l'on retranche de ce poids la quantité connue de peroxyde de fer provenant du sel de fer ajouté, la différence donne l'acide phosphorique, et par conséquent la quantité de phosphore contenue dans la fonte.

Enfin le phosphate de potasse, neutralisé par un acide, pourrait être précipité par un sel de plomb; le phosphore serait alors dosé à l'état de phosphate de plomb.

### Dosage du soufre.

On dose le soufre d'une fonte en dissolvant la fonte dans l'eau régale, évaporant la liqueur à sec, reprenant le résidu par l'eau acidulée, et précipitant le fer par la potasse. La liqueur est ensuite rendue acide par un excès d'acide azotique, et précipitée par l'azotate de baryte; il se forme du sulfate de baryte, dont le poids fait connaître la quantité de soufre que contenait la fonte.

## ESSAI DES MINERAIS DE FER.

L'*essai* d'un minerai de fer a pour but de déterminer la richesse du minerai, la qualité de la fonte qu'il peut donner, et de plus la nature de sa gangue afin de fixer la quantité de *castine* ou d'*erbue* qu'il faut ajouter pour faire entrer le minerai en fusion. Cette analyse se fait ordinairement par la voie sèche : ce mode d'essai présente l'avantage de réaliser, en petit, l'opération qui s'effectue en grand dans le haut fourneau; il donne les mêmes produits que cette opération, c'est-à-dire de la fonte et du laitier.

On introduit dans un creuset brasqué 10 à 20 grammes de minerai réduit en poudre et mélangé avec un fondant d'une composition convenable : le mélange se fait dans un mortier d'agate; il est introduit et tassé dans la cavité du creuset brasqué; on achève de remplir le creuset avec de la brasque, et on lute le couvercle du creuset avec de l'argile. On le soumet pendant une heure et demie à la température d'un feu de forge. Quand le creuset est refroidi, on en retire le culot, qui se compose de laitier et de fonte; on en détermine le poids; on sépare ensuite facilement la fonte que l'on pèse; le poids du laitier s'obtient par différence.

On observe si le laitier est compacte ou bulleux; vitreux, émaillé ou

pierreux; transparent, translucide ou opaque; s'il présente des changements de couleur qui indiquent qu'il n'est pas homogène.

Le laitier doit toujours être broyé pour rechercher s'il ne contient pas quelques globules de fonte.

Quant à la fonte, on la casse pour apprécier sa ténacité et examiner son grain.

Les fontes de bonne qualité s'aplatissent toujours un peu sous le marteau avant de se rompre; elles sont grises et à grains fins ou moyens.

Les mauvaises fontes se cassent facilement sans changer de forme; elles sont blanches, brillantes, lamelleuses, remplies de cavités tapissées de cristaux.

Dans un essai de minerai de fer le métal est toujours pesé à l'état de fonte, c'est-à-dire de carbure de fer contenant 2 à 3 centièmes de carbone ou d'autres corps étrangers ; cet excès de poids compense la perte qui résulte de la présence de l'oxyde de fer dans le laitier.

Pour déterminer la nature et la proportion du fondant qu'on doit ajouter au minerai, soit pour le fondre dans la forge d'essai, soit pour en extraire la fonte en grand, on emploie les méthodes suivantes :

Les minerais que l'on exploite en France sont en général formés par du sesqui-oxyde de fer hydraté mélangé à de la chaux et de la magnésie carbonatées, du quartz et de l'argile.

On pèse 10 grammes de minerai que l'on calcine au rouge dans un creuset de platine; la perte de poids donne l'eau et l'acide carbonique.

On traite 10 autres grammes de minerai réduit en poudre fine par de l'acide azotique très étendu qui ne dissout que les carbonates de chaux et de magnésie; on filtre; on pèse le résidu formé d'oxyde de fer, d'argile et de quartz, et l'on connaît ainsi les quantités de carbonates de chaux et de magnésie contenues dans le minerai ; la chaux et la magnésie pourraient être dosées exactement dans l'eau de lavage par les méthodes ordinaires que nous avons exposées précédemment.

Enfin 10 autres grammes de minerai sont attaqués par l'acide chlorhydrique concentré qui dissout les carbonates de chaux, de magnésie et l'oxyde de fer, et laisse le quartz et l'argile dont on détermine le poids; l'oxyde de fer se dose alors par différence.

On a donc déterminé ainsi les éléments importants dans un minerai de fer, c'est-à-dire l'oxyde de fer, les carbonates de chaux et de magnésie, le quartz et l'argile. On peut alors déterminer la quantité de carbonate de chaux à employer pour obtenir une fusion facile de la scorie.

L'expérience a appris qu'il faut ajouter aux minerais argileux, pour les fondre, une proportion de carbonate de chaux (castine) égale à la moitié au moins ou aux deux tiers au plus du poids de l'argile qu'ils contiennent.

On peut employer comme flux propres à fondre tous les minerais de

fer, dans les forges d'essais, l'acide borique et le borax. Le verre blanc ordinaire, le verre terreux (silicate de chaux et d'alumine) sont aussi de bons fondants.

Pour les minerais très siliceux, on a recommandé l'emploi d'un verre basique ayant la composition suivante ($CaO,Al^2O^3,3SiO^3$) ; pour les minerais terreux et non calcaires, on peut employer le même verre contenant un excès de chaux ; et enfin pour les minerais calcaires peu siliceux, on doit faire usage d'un verre saturé de silice et contenant le moins possible de chaux, qu'on peut représenter par la formule : ($CaO,Al^2O^3,6SiO^3$). (M. Berthier.)

Lorsqu'après avoir traité un minerai de fer par l'acide chlorhydrique, on remarque dans le résidu insoluble des grains siliceux, il faut remplacer la castine par la dolomie (carbonate de chaux et de magnésie) ou par le kaolin.

Les minerais de fer, et en général les matières ferrugineuses, peuvent être réparties en 5 classes, d'après la nature et la proportion des fondants qu'on doit préférer pour les essayer par la voie sèche :

1° *Matières ferrugineuses presque pures.* — L'oxyde de fer magnétique, certaines hématites, etc., rentrent souvent dans cette catégorie. On peut fondre ces matières sans aucun fondant ; mais il est mieux d'ajouter une petite quantité de borax ou plutôt du verre basique dont nous avons donné plus haut la composition ; il se forme ainsi un laitier qui facilite la réunion des grenailles métalliques et les empêche de rester disséminées dans la brasque.

2° *Matières ferrugineuses mêlées de quartz et ne contenant point ou presque point d'autres corps étrangers.* — Les fondants qui conviennent le mieux aux minerais de cette espèce sont le carbonate de soude, un mélange de carbonate de chaux et d'argile ou de dolomie.

3° *Matières ferrugineuses contenant de la silice et diverses bases, mais ne renfermant point ou presque point de chaux.* — Tels sont les minerais argileux (oxydés hydratés, ou carbonatés); les minerais qui ont pour gangues des roches primitives, etc. On les essaie en les mélangeant avec une quantité de carbonate de chaux qui varie entre la moitié et les trois quarts du poids des matières étrangères mêlées à l'oxyde de fer.

4° *Matières ferrugineuses qui contiennent un ou plusieurs oxydes étrangers, mais ne renferment pas ou presque pas de silice.* — Certaines variétés de peroxyde de fer hydraté mêlées d'une grande quantité de carbonate de chaux, le fer chromé, le fer titané, etc., appartiennent à cette classe. Les fondants qu'on doit préférer pour essayer de semblables minerais sont un mélange de carbonate de chaux et de quartz pulvérisé, ou mieux d'argile blanche. Le poids du carbonate de chaux doit être à peu près égal au poids de la gangue du minerai et de la silice ajoutée.

5° *Matières ferrugineuses qui contiennent de la silice, de la chaux et une*

*autre base, et qui sont fusibles par elles-mêmes.* — Tels sont quelques variétés de peroxyde de fer hydraté, les laitiers de hauts fourneaux, les scories de forges, etc. (M. BERTHIER.)

**Analyse d'un minerai de fer par le permanganate de potasse.**

Ce mode d'analyse est dû à M. Margueritte.

Il s'applique à l'essai des minerais et des alliages de fer; il est d'une exécution facile et comporte plus d'exactitude que l'essai au creuset brasqué; on peut aussi l'employer pour l'analyse des mélanges ou des combinaisons de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer, tels que les battitures, les laitiers, etc. Il est fondé sur l'action des sels de protoxyde de fer sur le permanganate de potasse.

Lorsqu'on verse, dans une dissolution acide et très étendue d'un sel de fer au minimum, une dissolution de permanganate de potasse, le fer se peroxyde immédiatement, en empruntant de l'oxygène au permanganate qu'il décolore. Tant qu'il reste du fer au minimum, le permanganate se décompose à mesure qu'on l'ajoute, et la liqueur prend une teinte jaune pâle très faible, due au sel de sesqui-oxyde de fer qui s'est formé; mais quand tout le fer s'est peroxydé, une seule goutte de permanganate suffit pour communiquer à la liqueur une couleur rose très franche et facile à reconnaître. Ce changement de teinte indique que l'opération est terminée.

L'équation suivante rend compte de l'action du permanganate de potasse sur un sel de protoxyde de fer dont l'acide est représenté par A :

$$KO,Mn^2O^7 + 10(FeO,A) + A^8 = (MnO,A)^2 + (Fe^2O^3,A^3)^5 + (KO,A).$$

Un essai par le permanganate de potasse se compose des opérations suivantes :

1° On titre la liqueur normale de permanganate de potasse.

2° On dissout le minerai dans un acide, et l'on ramène au minimum tout le fer que contient la dissolution.

3° On détermine le volume de liqueur normale nécessaire pour faire passer le fer au maximum.

Pour préparer la liqueur normale de permanganate de potasse, on introduit dans un creuset de terre, et l'on maintient pendant une ou deux heures au rouge sombre, un mélange de 2 parties de bi-oxyde de manganèse, 1 partie de chlorate de potasse, et 3 parties de potasse à la chaux. La masse refroidie est grossièrement pulvérisée et agitée avec deux ou trois fois son poids d'eau; on y ajoute de l'acide azotique étendu de la moitié de son volume d'eau, jusqu'à ce que la liqueur soit d'un violet pur, et on la filtre ensuite sur du verre pilé ou sur de l'amiante, afin d'en séparer le bi-oxyde de manganèse qu'elle tient en suspension.

Pour déterminer le titre de cette liqueur, on pèse 1 gramme de fil de

clavecin qu'on dissout dans 20 à 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, et l'on étend la dissolution d'un litre d'eau environ. On introduit une partie de cette liqueur dans une burette graduée, dont chaque centimètre cube est divisé en dixièmes, et on la verse goutte à goutte dans la dissolution ferrugineuse à laquelle on imprime un mouvement gyratoire. Le permanganate est décomposé, et l'on s'arrête lorsque la coloration rose caractéristique se manifeste. On note alors avec soin le nombre de divisions employées pour effectuer la suroxydation d'un gramme de fer. S'il a fallu 30 centimètres cubes de la liqueur pour faire passer au maximum 1 gramme de fer, il est évident qu'un poids égal de minerai de fer, dont le métal ramené au minimum après sa dissolution dans l'acide chlorhydrique aurait exigé pour se peroxyder 15 centimètres cubes de liqueur normale, contiendrait 50 pour 100 de fer métallique.

Voici comment s'exécute une analyse de ce genre :

On prend 1 gramme de minerai de fer réduit en poudre très fine, on le dissout dans 20 à 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et fumant, dans un ballon d'un litre environ. On soumet le mélange à une ébullition modérée jusqu'à ce que le minerai soit entièrement attaqué.

On ajoute de l'eau jusqu'au tiers de la capacité du matras, et l'on ramène au minimum le sel de fer, en ajoutant à la liqueur 6 grammes de zinc exempt de fer, ou 4 grammes d'une dissolution concentrée de sulfite de soude. Après une ébullition de quelques minutes, dès que la liqueur a cessé de répandre l'odeur d'acide sulfureux, et qu'elle est devenue verdâtre ou presque incolore, tout le fer est passé à l'état de sel au minimum.

Après avoir étendu la dissolution d'une nouvelle quantité d'eau, de manière que son volume occupe à peu près un litre, on y verse goutte à goutte la liqueur normale de permanganate de potasse jusqu'à ce que la coloration rose se manifeste. L'expérience est alors terminée. Il ne reste plus qu'à lire sur la burette le nombre des divisions employées, et à le comparer au nombre même de divisions qui a suffi pour suroxyder 1 gramme de fer pur.

Supposons que, la liqueur normale étant au titre de 30 centimètres cubes pour 1 gramme de fer pur, il ait fallu 17 divisions de permanganate de potasse pour faire passer au maximum le fer provenant de 1 gramme de minerai ; nous établirons la proportion suivante :

$$30 : 1,000 :: 17 : x;$$
$$x = 0,5666.$$

Le minerai analysé contiendrait donc, sur 100 parties, 56,66 de fer.

Le zinc, le manganèse, l'acide phosphorique, la chaux, l'alumine, la magnésie, la silice, ne s'opposent pas à l'exécution de cette méthode d'analyse. Si les minerais de fer contiennent de l'arsenic ou du cuivre, on les précipite de la dissolution acide au moyen du zinc, et comme ils agi-

raient sur le permanganate en s'oxydant, on les sépare par la filtration et on les recueille sur un petit filtre qu'on lave avec soin; ces liqueurs réunies aux eaux de lavage sont traitées par la méthode qui vient d'être décrite.

**Analyse d'un mélange ou d'une combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer.**

Pour déterminer les quantités de protoxyde et de peroxyde de fer qui se trouvent réunies à l'état de combinaison ou de mélange, on peut employer les méthodes suivantes :

1° On dissout les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique; on introduit la dissolution dans un flacon rempli d'acide carbonique, et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui agit seulement sur le sel de fer au maximum, le réduit, et laisse déposer une quantité de soufre proportionnelle à la quantité de peroxyde de fer que contenait la dissolution :

$$Fe^2O^3,3SO^3 + HS = SO^3,HO + 2(FeO,SO^3) + S.$$

Il suffit donc de recueillir, de laver et de peser le dépôt de soufre pour connaître la proportion de peroxyde de fer contenue dans le mélange.

2° Un autre mode d'analyse consiste à faire dissoudre les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique, à introduire la dissolution dans un flacon plein d'acide carbonique, et à la laisser pendant vingt-quatre heures en contact avec de l'argent en poudre qui réduit le sel de fer au maximum, et produit du chlorure d'argent insoluble. On pèse alors le mélange d'argent et de chlorure d'argent; la différence entre le poids de ce mélange et celui de l'argent employé permet de calculer la quantité de peroxyde de fer que contenait la matière essayée :

$$Fe^2O^3 + 3HCl = 3HO + Fe^2Cl^3 ; Fe^2Cl^3 + Ag = AgCl + (FeCl)^2.$$

On voit que chaque équivalent de chlorure d'argent formé correspond à 1 équivalent de peroxyde de fer. (Berzelius.)

3° On peut employer une dissolution titrée de permanganate de potasse qui oxyde le sel de protoxyde de fer et n'altère pas le sel de peroxyde. (M. Margueritte.)

Pour exécuter une analyse de ce genre, on prend 1 gramme du composé contenant les deux oxydes, on le dissout dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant; on étend la dissolution de 1 litre environ, et l'on y verse du permanganate de potasse jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rose. Supposons que la dissolution de permanganate soit titrée à 30 centimètres cubes pour 1 gramme de fer pur, et qu'il faille en employer 10 centimètres cubes; il est évident qu'on aura la

quantité de fer qui se trouve à l'état de protoxyde en établissant la proportion suivante :

$$30 : 100 :: 10 : x;$$
$$x = 33,33.$$

Le mélange analysé contenait donc 33,33 pour 100 de fer à l'état de protoxyde. On calcule ensuite la quantité de protoxyde de fer que peut produire cette quantité de métal :

$$350 : 450 :: 33,33 : x;$$
$$x = 42,8.$$

33,33 de fer correspondent donc à 42,8 de protoxyde de fer.

On évalue la proportion de peroxyde dans une seconde expérience. On dissout à cet effet un nouveau poids de 1 gramme du composé à analyser dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; on ramène le fer au minimum par l'action du zinc ou d'un sulfite alcalin, et l'on détermine par la méthode ordinaire la quantité de fer contenue dans la liqueur.

Supposons que cette seconde expérience donne 60 pour 100 de fer. On retranche de cette quantité les 33,33 parties de ce métal qui étaient au minimum, dans l'oxyde soumis à l'expérience, et le reste 26,67 indique la quantité de fer qui se trouvait au maximum d'oxydation.

Cette quantité représente 38,1 de sesqui-oxyde. 100 parties du composé soumis à l'analyse contenaient donc :

| | |
|---|---|
| Protoxyde de fer . . . . . | 42,8 |
| Sesqui-oxyde de fer. . . . . | 38,1 |
| Matières étrangères. . . . . | 19,1 |
| | 100,0 |

**Statistique.**

En terminant l'histoire du fer, nous citerons quelques documents qui sont extraits du travail important que M. Debette a publié sur le fer, dans le *Dictionnaire des arts et manufactures.*

En France, le prix de revient des minerais de fer est environ de 1 franc 32 centimes les 100 kilogrammes.

La teneur moyenne des minerais lavés est de 36 pour 100 de fer.

Le prix de revient de la fonte au charbon de bois est de 15 francs les 100 kilogrammes; celui de la fonte au coke varie entre 8 et 10 francs.

Le prix de revient du fer à la houille ne dépasse pas de 23 à 25 francs les 100 kilogrammes ; celui du fer fabriqué au bois est de 40 francs.

En France, la fabrication de la fonte, du fer et de l'acier occupe environ 50,000 ouvriers, et crée une valeur de plus de 150 millions de francs.

Il y avait en France, en 1843, 600 hauts fourneaux et 135 forges catalanes.

*Production du fer en Europe.*

| | Quintaux métriques. |
|---|---|
| Angleterre | 9 000 000 |
| France | 3 084 450 |
| Russie | 1 027 000 |
| Suède | 802 500 |
| Autriche | 850 000 |
| Prusse | 754 000 |
| Hartz | 600 000 |
| Hollande et Belgique | 600 000 |
| Ile d'Elbe et Italie | 280 000 |
| Piémont | 200 000 |
| Espagne | 180 000 |
| Norwége | 150 000 |
| Danemark | 135 000 |
| Bavière | 130 000 |
| Saxe | 80 000 |
| Pologne | 75 000 |
| Suisse | 30 000 |
| Savoie | 25 000 |
| | 18 002 950 |

# CHRÔME.

ÉQUIVALENT : Cr = 328,50.

Le chrôme a été découvert en 1797 par Vauquelin, dans un minerai qu'on appelait *plomb rouge de Sibérie* (chromate de plomb). Plus tard le même chimiste reconnut la présence du chrôme dans le minéral nommé depuis *fer chromé*.

Ce métal peut être obtenu en réduisant le sesqui-oxyde de chrôme par le charbon, à une température blanche, ou en traitant le sesqui-chlorure de chrôme par le potassium. Il jouit de propriétés différentes selon qu'il a été préparé par l'une ou par l'autre de ces deux méthodes; mais ces différences paraissent tenir à ce que le chrôme préparé avec le potassium est pur, tandis que le métal provenant de la réduction de l'oxyde par le charbon est toujours carburé.

Le chrôme préparé à l'aide du charbon se présente en culot ou en masses agglutinées, d'un blanc grisâtre, qui sont toujours un peu poreuses, car le chrôme est infusible au feu de forge. Il est assez dur pour rayer le verre et peut acquérir un beau poli. Sa densité est égale à 5,90. Il n'est pas magnétique à la température ordinaire, mais à — 15 ou — 20°, il agit d'une manière sensible sur l'aiguille aimantée.

Il ne décompose pas l'eau.

Il ne s'oxyde pas à l'air, à la température ordinaire, mais, au rouge sombre, il absorbe l'oxygène et se transforme en sesqui-oxyde. Les acides concentrés, et même l'eau régale, ne l'attaquent qu'à la longue et avec beaucoup de difficulté : les alcalis, au contraire, déterminent facilement son oxydation, surtout sous l'influence des chlorates et des azotates; il se forme alors des chromates alcalins.

Le chrôme préparé en décomposant le chlorure de chrôme par le potassium et en lavant avec de l'eau froide le produit de cette réaction, est beaucoup plus altérable que le métal obtenu au moyen du charbon. Il se présente avec l'aspect d'une poudre grise, amorphe, prenant de l'éclat sous le brunissoir, qui s'enflamme à l'air par une légère élévation de température, et brûle avec un vif éclat. Il se dissout avec facilité dans les acides chlorhydrique et azotique, et dans l'acide sulfurique faible.

Le chrôme, à l'état métallique, est sans usages, mais il forme des combinaisons importantes dont quelques unes sont employées dans les arts.

---

## COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.

La série d'oxydation du chrôme peut être comparée à celles du manganèse et du fer : elle comprend les composés suivants :

| | |
|---|---|
| Protoxyde de chrôme . . . . . | $CrO$; |
| Deutoxyde de chrôme . . . . . | $Cr^3O^4$; |
| Sesqui-oxyde de chrôme. . . . . | $Cr^2O^3$; |
| Bi-oxyde de chrôme. . . . . | $CrO^2$; |
| Acide chromique . . . . . | $CrO^3$; |
| Acide perchromique. . . . . | $Cr^2O^7$. |

### PROTOXYDE DE CHROME. CrO.

Cet oxyde a été obtenu pour la première fois en combinaison avec les acides, par M. Péligot.

On n'a pu jusqu'à présent isoler le protoxyde de chrôme : lorsqu'on cherche à le retirer de l'un de ses sels, il décompose l'eau en s'emparant de son oxygène, et se transforme en deutoxyde de chrôme : $Cr^3O^4$.

---

### DEUTOXYDE DE CHROME. $Cr^3O^4$.

| | | |
|---|---|---|
| $Cr^3$ . . . . . | 985,50 . . . . . | 71,13 |
| $O^4$. . . . . | 400,00 . . . . . | 28,87 |
| | 1385,50 | 100,00 |

Cet oxyde correspond par sa composition à l'oxyde rouge de manganèse $Mn^3O^4$, et à l'oxyde de fer magnétique $Fe^3O^4$. Il a été découvert par M. Péligot, qui l'a préparé en traitant un sel de protoxyde de chrôme par la potasse. Le protoxyde de chrôme se précipite d'abord, mais il décompose immédiatement l'eau, dégage de l'hydrogène et se transforme en deutoxyde de chrôme hydraté : $Cr^3O^4,HO$.

Le deutoxyde de chrôme est brun; chauffé au contact de l'air, il se change en sesqui-oxyde de chrôme : $Cr^2O^3$. On peut le considérer comme une combinaison de protoxyde et de sesqui-oxyde de chrôme :

$$Cr^3O^4 = CrO,Cr^2O^3.$$

### BI-OXYDE DE CHROME. $CrO^2$. — CHROMATES DE SESQUI-OXYDE DE CHROME.

L'acide chromique et le sesqui-oxyde de chrôme peuvent s'unir en plusieurs proportions.

Lorsqu'on soumet l'azotate de chrôme à l'action d'une douce chaleur, ce sel laisse pour résidu une masse spongieuse qui a pour composition $CrO^2$, et que l'on peut considérer comme un chromate basique de sesqui-oxyde de chrôme : $3CrO^2 = Cr^2O^3,CrO^3$.

Le chromate neutre de sesqui-oxyde de chrôme $Cr^2O^3,3CrO^3$, considéré pendant longtemps comme un oxyde intermédiaire particulier, se prépare en versant goutte à goutte une dissolution de chromate de potasse dans un sel neutre de sesqui-oxyde de chrôme :

$$3(KO,CrO^3) + Cr^2O^3,(SO)^3 = 3(KO,SO^3) + Cr^2O^3,3CrO^3.$$

Le mode de formation de ce composé et ses réactions doivent le faire regarder comme un chromate neutre de sesqui-oxyde de chrôme. Des lavages prolongés lui enlèvent de l'acide chromique, et laissent pour résidu du sesqui-oxyde de chrôme. Mêlé avec une dissolution froide d'acétate de plomb, il produit de l'acétate de chrôme et du chromate de plomb. L'acide chlorhydrique le dissout en se colorant en vert, et l'ammoniaque précipite du sesqui-oxyde de chrôme de cette dissolution.

On obtient un autre chromate de sesqui-oxyde de chrôme en précipitant l'alun de chrôme par le chromate de potasse. Le composé jaune verdâtre qui se forme dans cette réaction a pour formule : $(Cr^2O^3)^3,(CrO^3)^2,9HO$. (M. Rammelsberg.)

Lorsqu'on sature avec de l'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme une dissolution d'acide chromique, il se produit un composé soluble, d'un rouge brun, qui a pour formule : $Cr^2O^3,4CrO^3$ (M. Maus). Ce composé, traité par la potasse, forme un précipité brun que l'on peut assimiler à l'oxyde $CrO^2$. (Berzelius.)

---

### SESQUI-OXYDE DE CHROME. $Cr^2O^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cr^2$ | 657,00 | | 68,65 |
| $O^3$ | 300,00 | | 31,35 |
| | 957,00 | | 100,00 |

Le sesqui-oxyde de chrôme est un des composés de chrôme les plus intéressants ; nous l'examinerons à l'état anhydre et hydraté.

#### SESQUI-OXYDE DE CHRÔME ANHYDRE.

Ce corps est d'un beau vert foncé, insoluble dans l'eau et dans les alcalis ; il se dissout dans les acides lorsqu'il n'a pas été calciné ; mais si on le porte au rouge naissant, il présente un phénomène d'incandescence remarquable, et n'est plus attaqué que très difficilement par les acides.

Le sesqui-oxyde de chrôme est indécomposable par la chaleur, irréductible par l'hydrogène, et n'est décomposé par le charbon qu'à une température très élevée.

Le sesqui-oxyde de chrôme chauffé au rouge vif perd une partie de son oxygène ; lorsqu'on le maintient au rouge sombre, il absorbe au con-

traire de l'oxygène et se transforme en deutoxyde de chrôme $CrO^2$. (M. Krüger.)

Le soufre est sans action sur le sesqui-oxyde de chrôme anhydre ; mais les vapeurs de sulfure de carbone le transforment en sulfure de chrôme à une température élevée.

Les verres et le borax le dissolvent sous l'influence de la chaleur, et se colorent en vert.

Les alcalis chauffés au contact de l'air avec l'oxyde de chrôme forment des chromates.

**Préparation.**

Le sesqui-oxyde de chrôme anhydre peut être obtenu par les méthodes suivantes :

1° En calcinant dans un creuset de platine le chromate de protoxyde de mercure : il se dégage du mercure et de l'oxygène, et l'oxyde de chrôme reste sous la forme d'une poudre d'un beau vert :

$$2(Hg^2O,CrO^3) = Cr^2O^3 + O^5 + 4Hg.$$

2° En calcinant l'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme.

3° En chauffant du bichromate de potasse avec son poids de soufre ; il se forme dans cette réaction de l'oxyde de chrôme et du sulfate de potasse : $KO,2CrO^3 + S = Cr^2O^3 + KO,SO^3$ ; on enlève le sulfate de potasse au moyen de l'eau. (M. Lassaigne.)

4° En calcinant un mélange de 3 parties de chromate de potasse et de 2 parties de sel ammoniac ; il se produit de l'oxyde de chrôme, de l'eau, de l'azote et du chlorure de potassium.

5° En calcinant du chromate de potasse dans un creuset brasqué ; il se forme du sesqui-oxyde de chrôme et du carbonate de potasse qu'on enlève par des lavages.

6° En chauffant au blanc du bichromate de potasse ; ce sel se transforme en oxyde de chrôme cristallin et en chromate neutre de potasse que l'on dissout dans l'eau : $2(KO,2CrO^3) = Cr^2O^3 + 2(KO,CrO^3) + O^3$.

7° On produit de l'oxyde de chrôme cristallisé en belles paillettes vertes et quelquefois en cristaux très durs, en soumettant, sous l'influence d'une chaleur rouge, le chromate neutre de potasse à l'action du chlore ; il se forme du chlorure de potassium et de l'oxyde de chrôme cristallisé, et de l'oxygène se dégage : $2(KO,CrO^3) + Cl^2 = 2KCl + Cr^2O^3 + O^5$. (Fremy.)

8° On obtient de l'oxyde de chrôme en cristaux durs et brillants en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs d'acide chlorochromique : $2CrO^2Cl = Cr^2O^3 + 2Cl + O$. On obtient ainsi des cristaux d'un vert noirâtre, qui présentent la forme octaédrique, comme l'alumine et l'oxyde de fer cristallisés, avec lesquels le sesqui-

oxyde de chrôme est isomorphe. Ces cristaux sont aussi durs que le corindon, ils rayent le verre comme le diamant. Leur densité est 5,21. (M. Wœhler.)

9° On prépare de l'oxyde de chrôme pulvérulent, d'un vert pur, très propre à la peinture sur verre et sur porcelaine, en mêlant intimement 4 parties de bichromate de potasse avec 1 partie d'amidon, et en calcinant fortement le mélange dans un creuset. La masse est traitée par l'eau qui enlève le carbonate de potasse produit par la réaction de l'amidon sur le bichromate, et le résidu calciné une seconde fois laisse de l'oxyde de chrôme pur. (M. Barian.)

10° Le chromate d'ammoniaque, soumis à l'action de la chaleur, se décompose avec incandescence et laisse pour résidu du sesqui-oxyde de chrôme anhydre.

11° En calcinant au rouge dans un creuset ouvert du sesquichlorure de chrôme hydraté, il se dégage du chlore et il reste une masse poreuse de sesqui-oxyde de chrôme d'un beau vert.

12° On peut enfin préparer l'oxyde de chrôme en enflammant un mélange de 240 parties de bichromate de potasse, 5 parties de sel ammoniac et 48 parties de poudre à tirer; le résidu bien lavé est du sesqui-oxyde de chrôme anhydre d'une belle couleur verte.

### HYDRATES DE SESQUI-OXYDE DE CHRÔME.

On obtient le sesqui-oxyde de chrôme hydraté en précipitant un sel de chrôme par la potasse, ou mieux par l'ammoniaque ; le précipité, qui est d'un bleu verdâtre, se dissout dans la potasse et la soude, mais il est insoluble dans l'ammoniaque; après une dessiccation à la température ordinaire dans de l'air sec, il a pour formule : $Cr^2O^3,10HO$.

On peut aussi préparer l'oxyde de chrôme hydraté en faisant bouillir du chromate de potasse avec de la potasse et du soufre qui réduit l'acide chromique.

Certains sels de chrôme violets donnent, lorsqu'on les décompose par les alcalis, un précipité violet qui paraît être un hydrate d'oxyde de chrôme différent du précédent, et qui se dissout complétement dans l'ammoniaque ; ce corps a peu de stabilité et se transforme facilement en $Cr^2O^3,10HO$.

Un autre hydrate d'oxyde de chrôme produit avec les acides des sels d'un rouge carmin. (M. H. Lœwel.)

L'oxyde de chrôme hydraté est entièrement soluble dans la potasse et la soude, et forme une liqueur d'un beau vert ; cette dissolution se décompose par la chaleur et même spontanément, et laisse précipiter un oxyde hydraté d'un vert d'herbe, qui a pour formule : $Cr^2O^3,9HO$, et qui est complétement insoluble dans la potasse et la soude. (Fremy.)

Il existe donc au moins quatre hydrates de sesqui-oxyde de chrôme :

l'hydrate bleu verdâtre, soluble dans les alcalis $Cr^2O^3,10HO$ ; l'hydrate vert, insoluble dans les alcalis $Cr^2O^3,9HO$, et les hydrates violets et rouges, dont la composition n'est pas encore établie d'une manière certaine.

Ces différents hydrates perdent complétement leur eau quand on les maintient à la température de 200 à 250°. Ils deviennent noirs en se transformant en bi-oxyde de chrôme. Mais au rouge naissant, ils dégagent de l'oxygène et se changent en sesqui-oxyde anhydre. (Berzelius.)

D'après M. Lefort, les quatre hydrates énumérés ci-dessus sont représentés par les formules suivantes :

$Cr^2O^3,5HO$ (hydrate vert, soluble dans les alcalis). — $Cr^2O^3,6HO$ (hydrate vert, insoluble dans les alcalis).

$Cr^2O^3,7HO$ (hydrate grisâtre, provenant des sels violets). — $Cr^2O^3,9HO$ (hydrate violet, provenant des sels rouges).

Dans la préparation des hydrates d'oxyde de chrôme, il faut se garder de laisser ces hydrates en contact avec un excès d'ammoniaque, parce qu'alors l'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme se combine avec les éléments de l'ammoniaque et forme un oxyde ammoniaco-chromique qui se dissout dans un excès d'alcali et produit une liqueur colorée en violet : ce corps présente une certaine analogie avec les oxydes ammoniaco-cobaltiques qui seront décrits plus loin, et sa formation, méconnue jusqu'à présent, peut rendre compte des différences qui ont été constatées dans les analyses des hydrates de sesqui-oxyde de chrôme (Fremy).

---

## ACIDE CHROMIQUE. $CrO^3$.

| | | |
|---|---|---|
| Cr | 328,50 | 52,26 |
| $O^3$ | 300,00 | 47,74 |
| | 628,50 | 100,00 |

L'acide chromique est noir lorsqu'on le chauffe, et rouge foncé après le refroidissement ; il est sans odeur ; sa saveur est styptique et désagréable ; il teint la peau en jaune. Cet acide peut cristalliser en octaèdres oblongs d'un beau jaune orangé qui sont hydratés et qui ne perdent leur eau qu'à la température à laquelle l'acide lui-même se décompose en chromate de chrôme ou en sesqui-oxyde de chrôme et en oxygène : $2CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3$ ; cette décomposition est souvent accompagnée d'un vif dégagement de lumière

L'acide chromique est très soluble dans l'eau et même déliquescent ; sa dissolution est d'un jaune rougeâtre ; elle se décompose lentement, sous l'influence de la lumière solaire, dégage de l'oxygène, et laisse déposer du chromate de sesqui-oxyde de chrôme : $3CrO^3 = CrO^3,Cr^2O^3 + O^3$.

L'acide chromique est également soluble dans l'alcool hydraté; cette dissolution se décompose par l'action de la chaleur ou de la lumière.

L'alcool anhydre réagit vivement sur l'acide chromique, en le transformant en sesqui-oxyde de chrôme. Lorsqu'on jette quelques gouttes de ce liquide sur des cristaux d'acide chromique, l'alcool s'enflamme subitement.

L'acide sulfurique monohydraté dissout l'acide chromique, qui se précipite si l'on verse une petite quantité d'eau dans cette dissolution et se redissout dans un excès d'eau. (M. Schrœtter.)

L'acide sulfurique décompose l'acide chromique sous l'influence de la chaleur, en dégage de l'oxygène et forme du sulfate de sesqui-oxyde de chrôme : $3SO^3 + 2CrO^3 = Cr^2O^3,3SO^3 + O^3$. Aussi peut-on préparer de l'oxygène en faisant chauffer du bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique qui élimine d'abord l'acide chromique et le décompose ensuite. On doit prendre, pour cette préparation, 5 parties de bichromate de potasse et 4 parties d'acide sulfurique concentré.

L'acide chromique doit être considéré comme un oxydant énergique.

Cet acide est décomposé par l'acide sulfureux; il se précipite d'abord du chromate de chrôme et il se forme ensuite du sulfate de sesqui-oxyde de chrôme : $2CrO^3 + 3SO^2 = Cr^2O^3,3SO^3$.

L'ammoniaque à l'état de gaz décompose l'acide chromique en produisant un dégagement de lumière.

Quand on sature incomplétement l'acide chromique par l'ammoniaque, on obtient une combinaison cristallisée d'acide chromique anhydre et d'ammoniaque représentée par $AzH^3,2CrO^3$. Ce composé précipite le chlorure de platine et dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe avec de la potasse; il se comporte donc comme un sel ammoniacal ordinaire, bien qu'il ne renferme pas d'eau. Il forme avec le bichlorure de mercure un composé représenté par $HgCl,AzH^3,2CrO^3$ qu'on obtient sous la forme de grands cristaux rouges très solubles en mêlant les dissolutions aqueuses des deux sels. (M. Darby.)

L'acide sulfhydrique décompose l'acide chromique, donne naissance à de l'eau, à du sesqui-oxyde de chrôme, et à un dépôt de soufre : $2CrO^3 + 3HS = 3HO + 3S + Cr^2O^3$. Quand on chauffe légèrement de l'acide chromique dans un courant d'hydrogène sulfuré, il se produit un vif dégagement de chaleur et de lumière et l'on obtient une masse fondue de sulfure de chrôme, d'un gris de fer. (M. Harten.)

L'acide chlorhydrique transforme, par l'ébullition, l'acide chromique en sesquichlorure de chrôme, et dégage du chlore :

$$2CrO^3 + 6HCl = 6HO + Cr^2Cl^3 + Cl^3.$$

**Préparation.**

On peut isoler l'acide chromique en décomposant le chromate d'argent en léger excès par l'acide chlorhydrique, ou en traitant le bichromate de potasse par l'acide hydrofluosilicique; mais on suit ordinairement un procédé beaucoup plus expéditif qui permet de préparer en peu de temps 20 à 30 grammes d'acide chromique.

Ce procédé consiste à faire une dissolution saturée de bichromate de potasse à 40 ou 50°, et à mêler peu à peu à cette dissolution une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré du commerce. L'acide sulfurique forme, avec la potasse du chromate, un sel acide qui reste en dissolution, tandis que l'acide chromique se dépose par le refroidissement du mélange sous la forme de longues aiguilles rouges. Après la décantation de la liqueur acide, on enlève les cristaux avec un couteau de platine ou une plaque de verre, on les laisse égoutter, et on les porte sur une plaque de porcelaine dégourdie ou sur une brique, afin de les dessécher. Ces cristaux retiennent ordinairement un à deux centièmes d'acide sulfurique; on peut les purifier en faisant dissoudre dans l'eau, et en précipitant exactement la liqueur par une petite quantité de bichromate de baryte : il se produit du sulfate de baryte insoluble et de l'acide chromique; la dissolution donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux d'acide chromique pur. (M. Fritzsche.)

En faisant digérer pendant douze heures, dans un endroit chaud, 1 partie de chromate de plomb réduit en poudre fine avec 2 parties d'acide sulfurique concentré, on parvient à décomposer complétement le chromate; si l'on reprend la masse par une petite quantité d'eau, le sulfate de plomb se sépare et l'on obtient une dissolution concentrée d'acide chromique qu'on peut faire cristalliser. (M. Schrœtter.)

On peut aussi préparer l'acide chromique en décomposant par l'eau le perfluorure de chrôme; il se forme de l'acide chromique et de l'acide fluorhydrique qu'on peut éliminer en évaporant la liqueur dans une capsule de platine. (M. Unverdorben.)

## COMBINAISON D'ACIDE CHROMIQUE ET D'ACIDE SULFURIQUE.

Cette combinaison signalée par Gay-Lussac n'avait pu être reproduite par plusieurs chimistes, mais les expériences récentes de M. Bollez confirment en tous points celles de Gay-Lussac, et ne laissent subsister aucun doute sur l'existence de cet acide double.

L'acide sulfurique concentré, que l'on fait digérer à froid dans un flacon fermé, avec un excès d'acide chromique cristallisé, en dissout une quantité considérable; le mélange s'épaissit, et il s'en sépare bientôt des cristaux de couleur brune qui contiennent pour 1 équivalent d'acide chromique, 1, 2 ou 3 équivalents d'acide sulfurique. La composition de l'un

de ces acides doubles correspond à la formule $CrO^3,SO^3,HO$, qui avait été indiquée par Gay-Lussac.

Ces acides doubles, dont les propriétés ont été d'ailleurs peu étudiées, sont décomposés par la plus faible quantité d'eau, ce qui explique comment l'acide sulfurique concentré peut précipiter l'acide chromique d'une dissolution aqueuse de bichromate de potasse.

On obtient, avec l'acide sulfurique anhydre et l'acide chromique cristallisé, un acide double anhydre qui a pour formule : $CrO^3,(SO^3)^3$. (M. Schrœtter.)

---

## CHROMATES.

Les chromates dont les bases ne sont pas énergiques se décomposent par la chaleur; l'acide chromique perd la moitié de son oxygène et se transforme en sesqui-oxyde de chrôme.

Les chromates neutres alcalins et les chromates de chaux, de strontiane, de magnésie, de nickel, de zinc, de cuivre, etc., sont solubles dans l'eau. Un grand nombre de chromates neutres métalliques sont insolubles; il en est de même de la plupart des chromates basiques.

Tous ces sels sont décomposés par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore : $2(KO,CrO^3) + 8HCl = 8HO + 2KCl + Cr^2Cl^3 + 3Cl$.

Les chromates solubles sont ramenés, en présence d'un acide, à l'état de sels de sesqui-oxyde de chrôme, par l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'alcool et un grand nombre d'autres substances organiques.

Les chromates alcalins neutres sont jaunes; les chromates acides sont d'un rouge orangé. Ces sels ont un pouvoir tinctorial très intense; une quantité presque impondérable suffit pour donner à 1 litre d'eau une teinte jaune sensible. Les chromates solubles précipitent en jaune les sels de plomb, de zinc, de bismuth, en rouge les sels de mercure, en rouge foncé les sels d'argent.

Dans les chromates neutres, la quantité d'oxygène de l'acide est à celle de la base comme 3 : 1.

---

### CHROMATE NEUTRE DE POTASSE. $KO,CrO^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO | 588,93 | | 48,38 |
| $CrO^3$ | 628,50 | | 51,62 |
| | 1217,43 | | 100,00 |

Ce sel est d'un jaune citrin; il devient rouge quand on le chauffe, et reprend sa couleur jaune par le refroidissement. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 48 parties; l'eau bouillante en prend plusieurs fois son poids. Cette différence de solubilité à chaud et à froid permet de purifier facilement par cristallisation le chromate de potasse.

Le chromate de potasse jouit d'une faculté colorante très puissante; 1 partie de ce sel colore sensiblement 40 000 parties d'eau. Il cristallise en prismes droits rhomboïdaux, transparents, inaltérables à l'air et toujours anhydres. Il est insoluble dans l'alcool. Sa saveur est amère et désagréable; il est vénéneux à faible dose. Sa réaction est alcaline.

L'acide chromique et les acides énergiques le transforment en bichromate de potasse qui est d'un rouge orangé.

Le chromate neutre de potasse est indécomposable par la chaleur, et fusible au rouge.

Le chlore décompose le chromate de potasse à la chaleur rouge en produisant du chlorure de potassium et du sesqui-oxyde de chrôme. Quand on fait passer un courant de chlore sur un mélange de chromate de potasse et de charbon qu'on chauffe dans un tube de porcelaine, on obtient du sesquichlorure de chrôme et un chlorure double de chrôme et de potassium sous la forme de petits cristaux roses. (Fremy.)

**Préparation.**

On obtient le chromate neutre de potasse en calcinant dans un four à réverbère 2 parties de minerai de chrôme (fer chromé) avec 1 partie d'azotate de potasse.

Le fer chromé est généralement considéré comme une combinaison de sesqui-oxyde de fer et de protoxyde de chrôme, qui est mélangée à du peroxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie et de la silice.

Sous l'influence de la chaleur, l'azotate de potasse transforme le minerai de chrôme en un mélange de chromate, d'aluminate et de silicate de potasse. La masse calcinée est traitée par l'eau bouillante et sursaturée avec de l'acide sulfurique étendu, ou de l'acide azotique qui précipitent la silice et l'alumine. La dissolution évaporée donne des cristaux de bichromate de potasse qu'on sépare assez facilement par cristallisation, du sulfate ou de l'azotate de potasse.

En saturant le bichromate par du carbonate de potasse, on obtient le chromate neutre qui cristallise par la concentration et le refroidissement des liqueurs.

On peut préparer économiquement le bichromate de potasse, et par suite le chromate neutre de potasse et les chromates insolubles, en chauffant le minerai de chrôme avec de la craie, sous l'influence d'une flamme oxydante. La masse calcinée contient du chromate de chaux; elle est délayée dans l'eau et mêlée à de l'acide sulfurique faible, dont on ajoute un léger excès. Il ne reste plus qu'à décomposer le bichromate de chaux par le carbonate de potasse, à filtrer et à évaporer les liqueurs pour obtenir le bichromate de potasse cristallisé. (M. Jacquelain.)

Le tableau suivant indique la composition des différents fers chromés qui servent à préparer le chromate de potasse.

| | Var. | L'Isle-à-Vaches. | Silésie. | Baltimore. | Oural. | Styrie. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxyde de chrôme. . | 37 | 37,0 | 32,3 | 51,6 | 53,0 | 55,5 |
| Peroxyde de fer. . . | 35 | 36,0 | 41,0 | 35,0 | 34,0 | 33,0 |
| Alumine . . . . . | 21 | 21,5 | 16,0 | 10,0 | 11,0 | 6,0 |
| Silice. . . . . | 2 | 5,0 | 8,0 | 3,0 | 1,0 | 2,0 |

Le fer chromé pur est en grains très petits, ou en octaèdres réguliers, d'un noir pur, éclatants comme la houille, et assez durs pour rayer le verre. On le rencontre ordinairement en rognons dans les roches de serpentine (Var).

Le chromate neutre de potasse se combine avec d'autres chromates et notamment avec les chromates de chaux et de magnésie. Le premier de ces deux sels doubles $(KO,CrO^3),(CaO,CrO^3),2HO$ s'obtient en faisant chauffer une dissolution de bichromate de potasse avec de la chaux ; on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique afin de précipiter l'excès de chaux ; la liqueur filtrée est évaporée entre 30 et 40° et laisse déposer des cristaux prismatiques de chromate de chaux et de potasse. Il se forme en même temps une croûte cristalline dont la composition correspond à la formule $(KO,CrO^3),(CaO,CrO^3)^4,2HO$ ; la dissolution de ce dernier sel double abandonne au bout de quelque temps des cristaux d'un autre sel double avec excès de base.

Le chromate de magnésie et de potasse $(KO,CrO^3)$, $(MgO,CrO^3)$, $2HO$ s'obtient en faisant chauffer légèrement une dissolution de bichromate de potasse avec du carbonate de magnésie. Ce sel double cristallise en prismes rhomboïdaux obliques ; soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en dégageant de l'oxygène et laisse un résidu de chromate neutre de potasse, de magnésie et de chromite de magnésie $MgO,Cr^2O^3$; on peut obtenir ce dernier composé sous la forme d'une poudre brune en traitant le résidu de la calcination par l'eau, qui enlève le chromate de potasse, et par l'acide sulfurique faible qui s'empare de la magnésie devenue libre.

(M. Schweitzer.)

---

### BICHROMATE DE POTASSE. $KO,2CrO^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO. . . . . | 588,93 | . . . . . | 31,91 |
| $2CrO^3$. . . . . | 1257,00 | . . . . . | 68,09 |
| | 1845,93 | | 100,00 |

Ce sel cristallise en tables rectangulaires d'un rouge orangé foncé ; sa saveur est amère et métallique. L'eau froide en dissout la dixième partie de son poids ; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool ne le dissout pas. Le bichromate de potasse est inaltérable à l'air ; il est

toujours anhydre, même lorsqu'il a cristallisé dans l'eau à de très basses températures.

Le bichromate de potasse éprouve facilement la fusion ignée, et donne par le refroidissement une masse d'un rouge foncé qui s'exfolie rapidement, et se réduit en une multitude de petits cristaux qui ont la même forme que les cristaux obtenus par la voie humide. (M. Mitscherlich.)

A une température très élevée, le bichromate de potasse perd de l'oxygène, se change en chromate neutre de potasse et en sesqui-oxyde de chrôme, qui est cristallin et d'une belle couleur verte :

$$2(KO,2CrO^3) = 2(KO,CrO^3) + Cr^2O^3 + O^3.$$

Les corps avides d'oxygène, tels que le charbon et le soufre, décomposent plus facilement le bichromate de potasse que le chromate neutre. Le charbon produit de l'acide carbonique et un résidu de carbonate de potasse et de sesqui-oxyde de chrôme ; le soufre donne naissance à un mélange de sulfate de potasse, de sulfure de potassium et de sesqui-oxyde de chrôme.

**Préparation.**

On peut préparer le bichromate de potasse en traitant une dissolution de chromate neutre par un acide énergique et particulièrement par l'acide azotique. Ce sel est purifié par des cristallisations successives.

Le bichromate de potasse se combine avec le sulfate de potasse et forme des cristaux d'un rouge clair qui sont très solubles, et fusibles sans décomposition ; ils ont pour formule : $(KO,2CrO^3)$, $(KO,SO^3)$.

### TRICHROMATE DE POTASSE. $KO,3CrO^3$.

On obtient ce sel en traitant le bichromate de potasse par un excès d'acide azotique. Il se dépose en cristaux anhydres d'un rouge foncé. (M. Mitscherlich.)

### BICHROMATE DE CHLORURE DE POTASSIUM. $KCl,2CrO^3$.

Le bichromate de chlorure de potassium est d'un rouge orangé comme le bichromate de potasse; il cristallise en prismes droits à base rectangulaire, volumineux, d'une grande régularité, et inaltérables à l'air : l'eau le décompose en acide chlorhydrique et en bichromate de potasse : $KCl,2CrO^3 + HO = HCl + KO,2CrO^3$.

La présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique donne de la stabilité à la dissolution du bichromate de chlorure de potassium.

Ce sel a été obtenu en soumettant à l'ébullition une dissolution de bichromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique :

$$KO,2CrO^3 + HCl = KCl,2CrO^3 + HO.$$ (M. Péligot.)

On doit éviter de faire bouillir la liqueur pendant trop longtemps avec un excès d'acide chlorhydrique, parce que le sel double serait lui-même décomposé en chlorure de potassium, en chlore et en chlorure de chrôme : $KCl,2CrO^3 + 6HCl = KCl + 6HO + Cr^2Cl^3 + Cl^3$. Il faut arrêter l'ébullition au moment où le chlore commence à se dégager.

Le même sel double peut être obtenu par l'action directe de l'acide chromique sur le chlorure de potassium.

Le bichromate de potasse se combine avec d'autres chlorures et notamment avec le chlorure de mercure.

### ACIDE PERCHROMIQUE. $Cr^2O^7$.

Cet acide, qui correspond à l'acide permanganique, s'obtient en dissolvant du bi-oxyde de baryum dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide chromique, ou en traitant directement l'acide chromique par l'eau oxygénée.

L'acide perchromique est d'un bleu très pur ; lorsqu'on agite sa dissolution aqueuse avec de l'éther, elle se décolore complétement, et l'éther dissout l'acide perchromique en prenant une teinte d'un bleu foncé. L'acide perchromique est incristallisable, très peu stable, et se décompose, même spontanément, en acide chromique et en oxygène ; il ne paraît pas se combiner avec les bases énergiques. On a obtenu des combinaisons de cet acide avec quelques alcalis organiques, et principalement avec la quinine. (M. Barreswil.)

---

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE CHROME.

Les sels de protoxyde de chrôme ont été découverts par M. Péligot ; on ne connaît jusqu'à présent que l'acétate, le protochlorure, et le sulfate double de protoxyde de chrôme et de potasse.

Ces sels sont peu stables, l'oxygène de l'air les transforme très rapidement en sels de sesqui-oxyde. Ils se reconnaissent aux caractères suivants :

*Potasse.* — Précipité brun de deutoxyde de chrôme $Cr^3O^4$, accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

*Ammoniaque.* — Précipité blanc verdâtre.

*Monosulfure de potassium.* — Précipité noir.

*Cyanoferrure de potassium.* — Précipité jaune verdâtre.

*Chromate de potasse.* — Précipité brun.

*Bichlorure de mercure.* — Précipité de protochlorure de mercure.

*Bichlorure de cuivre.* — Précipité blanc de protochlorure de cuivre.

*Chlorure d'or.* — Précipité d'or accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

## CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUI-OXYDE DE CHROME.

Les sels de sesqui-oxyde de chrôme sont d'un beau vert-émeraude, ou de couleur améthyste ou d'un rouge carmin. Il est à présumer que les sels de chrôme verts, violets et rouges, sont formés par des hydrates de sesqui-oxyde de chrôme différents. (M. H. Lœwel.)

Les sels de chrôme ont une saveur douceâtre et astringente; ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

*Potasse et soude.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif, et donnant alors une liqueur d'un beau vert, d'où l'oxyde se précipite par l'action de la chaleur.

*Ammoniaque.* — Précipité d'un gris verdâtre, insoluble dans un excès de réactif si le sel de chrôme est vert, mais se dissolvant complétement en donnant une liqueur rougeâtre si le sel est violet.

*Carbonate alcalin.* — Précipité vert, se dissolvant dans un excès de réactif.

*Phosphate de soude.* — Précipité vert, soluble dans un excès de réactif.

*Acide oxalique, cyanoferrure de potassium, cyanoferride de potassium.* — Pas de précipité.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité d'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme.

*Acide sulfhydrique.* — Pas de précipité.

Les sels de sesqui-oxyde de chrôme, fondus avec du borax, le colorent en vert foncé; chauffés avec de l'azotate de potasse, ces sels se transforment en chromate neutre de potasse qui est caractérisé par un pouvoir tinctorial très intense, et par les différents précipités qu'il forme dans les dissolutions métalliques.

Dans les analyses, le chrôme est toujours dosé à l'état de sesqui-oxyde de chrôme anhydre.

---

## PROTOCHLORURE DE CHROME. CrCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cr. . . . . | 328,50 | . . . . . | 42,56 |
| Cl . . . . . | 443,20 | . . . . . | 57,44 |
| | 771,70 | | 100,00 |

Ce chlorure, signalé d'abord par M. Moberg et ensuite étudié par M. Péligot, on l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène pur et parfaitement sec sur le sesquichlorure de chrôme chauffé au rouge. (M. Péligot.)

Le protochlorure de chrôme maintenu au rouge vif dans un courant d'hydrogène est en partie ramené à l'état métallique; il se dégage de l'a-

cide chlorhydrique, et l'on obtient du chrôme réduit sous la forme de pellicules brillantes. (Berzelius.)

Le protochlorure de chrôme est blanc; il est moins volatil que le sesquichlorure; il se dissout dans l'eau sans laisser de résidu, quand il est pur. Sa dissolution est bleue; elle absorbe l'oxygène beaucoup plus rapidement que les protochlorures de fer et d'étain, et le protochlorure qu'elle contient se change en un oxychlorure $Cr^2Cl^2O$ qu'on peut considérer comme du sesquichlorure de chrôme dans lequel 1 équivalent de chlore est remplacé par 1 équivalent d'oxygène. (M. Péligot.)

La potasse donne avec la dissolution de protochlorure de chrôme un précipité de deutoxyde de chrôme en dégageant de l'hydrogène. Le cyanure de potassium y produit un précipité blanc de protocyanure de chrôme insoluble dans un excès de réactif.

L'acétate de soude forme dans la dissolution du protochlorure de chrôme un précipité rouge cristallin d'acétate de protoxyde de chrôme qui a pour formule : $CrO,C^4H^3O^3,HO$. Ce sel est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le succinate de soude donne avec le protochlorure de chrôme un précipité rouge écarlate qui devient bleuâtre par la dessiccation et présente la composition suivante : $C^4H^2O^3,CrO,HO$.

Le benzoate de potasse forme aussi un précipité rouge de benzoate de protoxyde de chrôme $C^{14}H^5O^3,CrO$.

Le protochlorure de chrôme présente, comme les sels de fer au minimum, la propriété d'absorber le bi-oxyde d'azote.

En mettant du protochlorure de chrôme en contact avec une dissolution de sulfate de potasse saturée à froid, et en ajoutant à ce mélange une quantité d'alcool suffisante pour y faire naître un léger précipité, on obtient, au bout de quelques semaines, des prismes rhomboïdaux de couleur bleue. La dissolution doit être placée dans un flacon à l'émeri entièrement rempli et bien fermé, afin d'éviter l'accès de l'air. Le sel qui s'est déposé est isomorphe avec le sulfate double de protoxyde de fer et de potasse; sa composition est représentée par la formule :

$$(CrO,SO^3),(KO,SO^3),6HO.$$

La dissolution de ce sel est bleue, elle verdit rapidement par le contact de l'air.

---

### SESQUICHLORURE DE CHROME. $Cr^2Cl^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cr^2$ | 657,00 | | 33,07 |
| $Cl^3$ | 1329,60 | | 66,93 |
| | 1986,60 | | 100,00 |

A l'état anhydre, ce chlorure est d'une belle couleur fleur de pêcher :

il cristallise en larges lames, qui ont une certaine transparence et sont douces au toucher comme le talc.

Le sesquichlorure de chrôme anhydre est presque insoluble dans l'eau froide, et ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans l'eau bouillante; mais lorsqu'on le met en contact avec la plus faible quantité de protochlorure de chrôme, le mélange s'échauffe et le sesquichlorure se dissout rapidement dans l'eau. Il suffit de $\frac{1}{10000}$ de protochlorure pour produire ce singulier phénomène. (M. Péligot.)

Plusieurs corps, et principalement le chlorure d'étain, peuvent agir comme le protochlorure de chrôme et déterminer la dissolution du sesquichlorure dans l'eau, mais avec plus de lenteur. (Pelouze.)

La dissolution ainsi préparée est verte, et ne diffère en rien de celle qu'on obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le sesqui-oxyde de chrôme hydraté.

**Préparation.**

On prépare le sesquichlorure de chrôme anhydre en chauffant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange d'oxyde de chrôme et de charbon. On forme avec ce mélange et une petite quantité d'eau, des boulettes que l'on calcine dans un creuset de terre, et qu'on introduit ensuite dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer un courant de chlore sec; il se sublime de belles lames, de couleur fleur de pêcher, qui viennent se déposer pour la plus grande partie au-dessus du mélange, ou qui se condensent dans une allonge adaptée au tube de porcelaine.

Lorsque le chlore n'a pas été employé en grand excès, on trouve dans le mélange de charbon et de sesqui-oxyde non décomposé des aiguilles blanches de protochlorure de chrôme. (M. Péligot.)

Le sesquisulfure de chrôme est attaqué par le chlore à une température peu élevée et transformé en sesquichlorure.

On peut aussi obtenir du sesquichlorure de chrôme anhydre en chauffant du chlorhydrate de chrôme à 250° dans un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique.

## CHLORHYDRATE DE SESQUI-OXYDE DE CHROME. $Cr^2O^3,3HCl,6HO$.

Ce corps fut considéré pour la première fois par M. Chevreul comme un chlorhydrate d'oxyde, cette opinion a été confirmée par les expériences récentes de M. H. Lœwel.

On obtient le chlorhydrate de sesqui-oxyde de chrôme : 1° en dissolvant dans l'eau le sesquichlorure de chrôme anhydre au moyen d'une petite quantité de protochlorure; 2° en traitant l'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme par l'acide chlorhydrique; 3° en faisant chauffer du chromate de potasse avec un excès d'acide chlorhydrique.

La transformation du chromate de potasse en chlorhydrate de chrôme, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, est beaucoup plus rapide lorsqu'on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'alcool qui réduit l'acide chromique.

Le chlorhydrate de chrôme se présente sous la forme d'une masse verte, déliquescente, dont la composition correspond à la formule : $Cr^2O^3,3HCl,6HO$ quand on l'a desséchée à 100°. Une température qui dépasse 100° le décompose et produit des oxychlorures de chrôme qui sont représentés par les formules suivantes :

$$Cr^2O^3,4Cr^2Cl^3. — Cr^2O^3,3Cr^2Cl^3. — Cr^2O^3,2Cr^2Cl^3. — 2Cr^2O^3,Cr^2Cl^3.$$

Ces oxychlorures contiennent en outre de l'eau d'hydratation en proportion variable avec la température. Les trois premiers sont solubles dans l'eau et donnent des dissolutions vertes; le dernier est rouge et insoluble dans l'eau. (M. Moberg.)

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate de chrôme à 250° dans un courant d'acide chlorhydrique ou de chlore, il perd à l'état d'eau tout l'hydrogène qu'il contient et se change en sesquichlorure anhydre violet $Cr^2Cl^3$.

La dissolution de chlorhydrate de sesqui-oxyde de chrôme récemment préparée ne laisse précipiter à froid par un sel d'argent que les deux tiers du chlore qu'elle contient. La liqueur séparée du chlorure d'argent se trouble au bout d'un certain temps sous l'influence d'un excès de sel d'argent, et fournit par une évaporation spontanée des cristaux verts, dont la composition est représentée par la formule : $Cr^2O^2Cl, (HCl)^2,10HO$. On obtient le même composé cristallisé en évaporant dans un air sec le liquide formé par l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool sur le chromate de plomb, ou bien de l'acide chlorhydrique sur le sesqui-oxyde de chrôme hydraté. Ces cristaux, chauffés dans une étuve, laissent d'abord dégager de l'eau et de l'acide chlorhydrique, puis se transforment en une masse d'une couleur gris lilas, spongieuse, très avide d'humidité. Cette masse, entièrement soluble dans l'eau qu'elle colore en vert, n'abandonne qu'une partie du chlore qu'elle contient, quand on la met en contact avec un sel d'argent ; elle a pour formule : $Cr^2O^2Cl,HCl,HO$.

On obtient le composé $Cr^2O^2Cl$ en ajoutant 2 équivalents de baryte à la dissolution de $Cr^2O^2Cl,(HCl)^2$ ; on traite la liqueur par l'alcool qui précipite le chlorure de baryum, et on l'évapore dans le vide ; il reste une substance d'apparence résineuse, dont la composition est représentée par la formule : $Cr^2O^2Cl,3HO = Cr^2O^3,HCl,2HO$, quand on l'a desséchée à 120°. Ce même composé se forme quand on fait bouillir pendant longtemps une dissolution de chlorhydrate de chrôme avec un excès d'oxyde de chrôme hydraté; en évaporant la liqueur dans le vide on

obtient une masse verte qui renferme 2 équivalents d'eau de plus que le composé précédent. (M. Péligot.)

Le chlorhydrate de sesqui-oxyde de chrôme peut exister dans un état isomérique particulier ; il possède alors une couleur bleue-violette, et sous cette nouvelle modification, le chlore qu'il contient est entièrement précipité à froid par les sels d'argent. (M. H. Lœwel.)

La dissolution bleue de chlorhydrate de chrôme passe rapidement à la modification verte par l'ébullition, et lorsqu'elle est froide, elle cesse d'être entièrement précipitée par l'azotate d'argent.

Le chlorhydrate de chrôme d'un bleu violet se prépare en traitant par le chlorure de baryum la dissolution violette de sulfate neutre de chrôme $Cr^2O^3,3SO^3$, ou en décomposant l'un des sels violets de sesqui-oxyde de chrôme par la potasse, lavant le précipité d'hydrate d'un gris bleu qui se forme, et le dissolvant à froid dans de l'acide chlorhydrique.

On obtient aussi un chlorhydrate de chrôme bleu en traitant le carbonate de plomb par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool que l'on maintient dans un mélange réfrigérant. (M. Berlin.)

Le chlorhydrate de chrôme forme avec les chlorures alcalins des composés qu'on obtient en traitant les bichromates alcalins par un grand excès d'acide chlorhydrique auquel on ajoute une petite quantité d'alcool. La liqueur, soumise à l'évaporation, abandonne une masse violette, incristallisable, représentée par la formule $MCl,Cr^2Cl^3$ ; ce chlorure double se dissout dans l'eau qu'il colore en rougé foncé; mais cette dissolution verdit très rapidement et dépose par l'évaporation spontanée des cristaux d'un chlorure alcalin, tandis que le chlorhydrate de chrôme reste sous la forme d'une masse sirupeuse verte. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique au mélange et qu'on l'évapore à sec, le premier sel double se reproduit.

On obtient d'autres combinaisons $(MCl)^3,Cr^2Cl^3$ en traitant les composés précédents par l'alcool anhydre ; elles se précipitent sous la forme de poudres cristallines d'un beau rouge rose.

## BICHLORURE DE CHROME.

On a signalé l'existence d'un bichlorure de chrôme qui se forme quand on dissout le bi-oxyde de chrôme dans l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi une dissolution rouge qui se conserve sans altération, mais qui se transforme en chlorhydrate de chrôme par l'action de la chaleur ou par l'évaporation.

Plusieurs chimistes, entre autres Berzelius, ont admis l'existence d'un perchlorure de chrôme $CrCl^3$, correspondant à l'acide chromique, qui se

formerait quand on mélange de l'acide chlorhydrique et de l'acide chromique ou quand on décompose le chromate d'argent par l'acide chlorhydrique.

### BICHROMATE DE PERCHLORURE DE CHROME, OU ACIDE CHLOROCHROMIQUE. $(CrO^3)^2,CrCl^3$, ou $CrO^2Cl$.

Ce corps a été considéré pendant longtemps comme un perchlorure de chrôme correspondant à l'acide chromique ; on le représentait par la formule $CrCl^3$. Sa véritable composition fut établie par M. H. Rose.

L'acide chlorochromique est liquide, d'un rouge foncé; sa vapeur est d'un jaune rouge ; sa densité est 1,71. Il entre en ébullition à 121° ; sa densité de vapeur est 5,548. Versé dans l'eau, il tombe au fond de ce liquide et se décompose bientôt en acide chlorhydrique et en acide chromique : $(CrO^3)^2,CrCl^3 + 3HO = 3CrO^3 + 3HCl$.

Ce corps agit comme un oxydant et un chlorurant énergique ; il oxyde les éléments de l'acide sulfhydrique, des phosphures d'hydrogène, du gaz oléfiant, des huiles essentielles, etc. ; il enflamme l'alcool, attaque le phosphore, le soufre et le mercure : il éprouve à la longue une décomposition spontanée, même lorsqu'il est enfermé dans des tubes de verre scellés à la lampe.

Le chlorure de soufre le décompose avec effervescence en formant du chlorure de chrôme anhydre de couleur rouge.

L'acide chlorochromique absorbe le chlore et forme ainsi une masse solide, brune, qui se décompose au contact de l'eau. (M. Dumas.)

Si l'on fait passer de l'acide chlorochromique en vapeurs dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on le décompose, et les parois intérieures du tube se tapissent de beaux cristaux octaédriques de sesqui-oxyde de chrôme. (M. Wœhler.)

Le bichromate de perchlorure de chrôme peut être considéré comme de l'acide chromique dans lequel 1 équivalent d'oxygène serait remplacé par 1 équivalent de chlore : $(CrO^3)^2,CrCl^3 = 3(CrO^2Cl)$.

D'après cette hypothèse, on donne à ce corps le nom d'*acide chlorochromique*.

#### Préparation.

On fait fondre d'abord dans un creuset de Hesse un mélange de 10 parties de sel marin et de 17 parties de bichromate de potasse. On coule la masse dans un têt, et on la divise en petits morceaux qu'on introduit dans une cornue de verre avec 30 parties d'acide sulfurique concentré. L'action de cet acide sur le mélange est très vive, et se continue d'elle-même pendant quelque temps, sans qu'il soit nécessaire de chauffer la cornue ; on voit bientôt distiller un liquide rouge de sang qui se condense dans le récipient qu'on a eu soin d'entourer de glace.

Le *bromure de chrôme* $CrBr^3$, l'*iodure* $CrI^3$, et le *fluorure* $CrFl^3$, sont des composés verts, difficilement cristallisables, qu'on prépare en dissolvant l'oxyde de chrôme hydraté dans les acides bromhydrique, iodhydrique et fluorhydrique.

Quand on distille 33 1/2 parties de bichromate de potasse et 165 1/2 parties d'iodure de potassium avec 70 parties d'acide sulfurique fumant, on obtient un liquide oléagineux, rouge grenat, plus lourd que l'eau et bouillant à 150° ; ce composé paraît être de l'*acide iodochromique* $(CrO^3)^2,CrI^3$. (M. Giraud.)

Le brôme ne produit pas de composé analogue à l'acide chlorochromique. (M. H. Rose.)

### PERFLUORURE DE CHROME. $CrFl^3$.

Quand on chauffe dans un vase de platine un mélange de spath fluor, d'un chromate anhydre et d'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz rutilant qui attaque le verre et que le roid condense en un liquide rouge de sang, dont la composition n'est pas encore définitivement établie. D'après M. Unverdorben, ce composé serait un fluorure de chrôme $CrFl^3$, correspondant à l'acide chromique, et se decomposerait dans l'eau en acides chromique et fluorhydrique : $CrFl^3 + 3HO = CrO^3 + 3HFl$.

D'après M. H. Rose, ce gaz contiendrait pour 1 équivalent de chrôme 5 équivalents de fluor.

### CYANURES DE CHROME.

Le *protocyanure de chrôme* est un précipité blanc qu'on obtient en versant du cyanure de potassium dans une dissolution de protochlorure de chrôme. Ce précipité est insoluble dans un excès de cyanure alcalin.

Le *sesquicyanure de chrôme* s'obtient en versant une dissolution de sesquichlorure de chrôme dans une dissolution de cyanure de potassium. Ce composé est blanc grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans les dissolutions de chlorure de chrôme ou d'alun de chrôme ; il devient d'un gris bleuâtre par la dessiccation. Il n'est pas décomposé quand on le chauffe au rouge à l'abri du contact de l'air.

Quand on fait digérer du sesquicyanure de chrôme récemment précipité avec une dissolution concentrée de cyanure de potassium, il se dissout peu à peu en communiquant à la liqueur une teinte jaune due à la formation d'un cyanure double qu'on peut isoler au moyen de l'alcool qui le précipite de la dissolution.

Le *cyanoferrure de chrôme* s'obtient sous la forme d'une masse gélatineuse d'un vert foncé quand on fait bouillir un sel de chrôme avec du cyanoferrure de potassium et du chlorhydrate d'ammoniaque. Il se dégage du cyanhydrate d'ammoniaque et il se forme un précipité de cyanoferrure de chrôme. (Berzelius.)

### PROTOSULFURE DE CHROME. CrS.

Ce composé s'obtient sous la forme d'un précipité noir quand on verse un sulfure soluble dans une dissolution de protochlorure de chrôme. Il est insoluble dans les sulfures alcalins.

Le sulfate de chrôme chauffé dans un courant d'hydrogène, au rouge sombre, dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre, et laisse un résidu pyrophorique d'un sulfure de chrôme brun noiratre, qui paraît avoir pour formule CrS, et qui correspondrait ainsi au protochlorure de chrôme CrCl. (M. Kopp.)

---

### SESQUISULFURE DE CHROME. $Cr^2S^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cr^2$ | 657,00 | | 52,26 |
| $S^3$ | 600,00 | | 47,74 |
| | 1257,00 | | 100,00 |

Le sulfure de chrôme est insoluble, insipide, amorphe, d'un gris terne, pouvant acquérir de l'éclat par le frottement, insoluble dans la potasse et dans le sulfure de potassium, soluble dans l'acide azotique, et surtout dans l'eau régale.

Lorsqu'on verse un sulfure soluble dans un sel de sesqui-oxyde de chrôme, il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il se dépose de l'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme, qui ne contient pas de sulfure de chrôme :

$$Cr^2O^3,3SO^3 + 3MS + 3HO = 3HS + 3(MO,SO^3) + Cr^2O^3.$$

Dans cette réaction, les sels de chrôme se comportent donc comme les sels d'alumine.

#### Préparation.

On prépare ordinairement le sulfure de chrôme en exposant le sesqui-oxyde de chrôme, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, à l'action des vapeurs de sulfure de carbone, ou en fondant à une température très élevée de l'oxyde de carbone avec du persulfure de potassium; il présente alors l'aspect du graphite et paraît cristallin.

On obtient du sulfure de chrôme pur en décomposant au rouge le sesquichlorure de chrôme par l'hydrogène sulfuré. Le sesqui-oxyde de chrôme est également décomposé au rouge blanc par l'hydrogène sulfuré et donne du sulfure de chrôme. (M. Harten.)

On a signalé l'existence d'un sulfure de chrôme correspondant à l'acide chromique; ce composé est très peu stable.

### AZOTURE DE CHROME. $Cr^2Az^5$.

On obtient l'azoture de chrôme en chauffant le sesquichlorure de chrôme dans un courant de gaz ammoniac sec; ce corps a l'aspect d'une poudre brune, insoluble; il s'enflamme lorsqu'on le chauffe à l'air, et brûle avec un grand éclat en se changeant en sesqui-oxyde de chrôme et en dégageant de l'azote. (M. Schrœtter.)

### PHOSPHURE DE CHROME. $Cr^2Ph$.

On prépare le phosphure de chrôme en unissant directement le chrôme au phosphore, ou mieux en chauffant au feu de forge le phosphate de chrôme dans un creuset brasqué.

On a aussi obtenu le phosphure de chrôme, en exposant le sesquichlorure de chrôme anhydre à l'action d'un courant d'hydrogène phosphoré, sous l'influence d'une température élevée; le phosphure ainsi produit a l'apparence d'une poudre noire; sa composition est représentée par la formule $Cr^2Ph$; il est insoluble dans les acides, et inattaquable par les dissolutions alcalines. (M. H. Rose.)

### AZOTATE DE SESQUI-OXYDE DE CHROME. $Cr^2O^3,3AzO^5$.

Ce sel se prépare en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme dans l'acide azotique. Il est vert, très soluble dans l'eau, et facilement décomposable par la chaleur. Quand on fait bouillir sa dissolution, elle se change en azotate de chrôme violet. Les alcalis en précipitent un sous-sel rouge brun, qu'on peut aussi obtenir en décomposant l'azotate neutre par une chaleur ménagée.

---

## SULFATES DE SESQUI-OXYDE DE CHROME.

L'acide sulfurique forme avec le sesqui-oxyde de chrôme plusieurs sels qui ont pour formules :

$$Cr^2O^3,(SO^3)^3 — Cr^2O^3,(SO^3)^2 — (Cr^2O^3)^3,(SO^3)^2.$$

### SULFATE NEUTRE DE SESQUI-OXYDE DE CHROME. $Cr^2O^3,(SO^3)^3$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cr^2O^3$ | 957,00 | | 38,95 |
| $3SO^3$ | 1500,00 | | 61,05 |
| | 2457,00 | | 100,00 |

Ce sel se présente sous trois modifications isomériques. Il peut être violet, vert ou rouge ; nous l'examinerons sous ces trois états.

1° *Sulfate neutre de couleur violette.* — Pour obtenir ce sel, on abandonne pendant quelques semaines, dans un vase mal fermé, un mélange de 8 parties d'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme desséché à 100°, et de 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré. La dissolution, d'abord verte, bleuit peu à peu et se change en une masse cristalline d'un bleu verdatre, qu'on redissout dans l'eau. Cette liqueur, mêlée avec de l'alcool, laisse précipiter une poudre cristalline d'un bleu violet qu'on dissout une dernière fois dans de l'eau alcoolisée et qui laisse peu à peu déposer des octaèdres réguliers, ayant pour formule : $Cr^2O^3,(SO^3)^3,15HO$.

(M. Schroetter.)

On peut aussi préparer le sulfate de chrôme violet en ajoutant de l'acide sulfurique dans une dissolution alcoolique d'azotate de chrôme violet. (M. H. Lœwel.)

2° *Sulfate neutre de couleur verte.* — On produit ce sel, soit en dissolvant le sesqui-oxyde de chrôme à l'aide d'une légère chaleur, dans l'acide sulfurique concentré, soit en faisant chauffer le sulfate violet.

Ce sel contient, comme le sulfate précédent, 15 équivalents d'eau de cristallisation, et en perd 10 équivalents à 100° en éprouvant d'abord la fusion aqueuse. Il se dissout dans l'alcool et communique à ce liquide une couleur bleue, tandis que la dissolution du sulfate violet est précipitée par l'alcool.

Le sulfate de chrôme vert n'est pas complétement décomposé à froid par un sel de baryte en excès : la dissolution se trouble fortement par l'ébullition, et laisse précipiter une nouvelle quantité de sulfate de baryte. Le sulfate de la modification violette est au contraire entièrement décomposé par une dissolution froide d'un sel de baryte (M. H. Lœwel). Nous avons déjà signalé une différence semblable entre le sesquichlorure de chrôme vert et le sesquichlorure violet, relativement à leur action sur les sels d'argent.

3° *Sulfate neutre de couleur rouge.* — Ce sel se distingue des deux autres sulfates par son insolubilité dans l'eau.

On l'obtient en chauffant le sulfate bleu ou vert avec un excès d'acide sulfurique jusqu'à 200° environ. Le mélange entre en fusion et produit une masse translucide d'un jaune clair, qui, après l'évaporation de l'acide, laisse pour résidu du sulfate de chrôme neutre de couleur rouge. Ce sel est anhydre et insoluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique concentrés, et même dans l'eau régale. Par un contact prolongé avec l'eau, le sulfate de chrôme insoluble passe à la modification soluble.

Les sulfates basiques de sesqui-oxyde de chrôme ne présentent que peu d'intérêt.

## ALUNS DE CHROME.

Le sesqui-oxyde de chrôme forme, comme l'alumine, le sesqui-oxyde de fer et le sesqui-oxyde de manganèse, avec lesquels il est isomorphe,

plusieurs séries de sulfates doubles, neutres ou basiques, dont le plus important correspond à l'alun ordinaire.

Le sulfate de sesqui-oxyde de chrôme appartenant à la modification violette s'unit aux sulfates alcalins, et produit des aluns qui présentent les mêmes formes cristallines, et qui contiennent la même quantité d'eau que les sels correspondants à base d'alumine.

Les aluns de chrôme appartenant à la modification verte sont au contraire incristallisables et présentent l'aspect d'une masse verte transparente.

Les aluns de chrôme dont la composition a été déterminée sont les suivants :

$(KO,SO^3),(Cr^2O^3,(SO^3)^3),24HO$ = Alun de chrôme à base de potasse;
$(NaO,SO^3),(Cr^2O^3.(SO^3)^3),24HO$ = Alun de chrôme à base de soude;
$(AzH^3,HO,SO^3),(Cr^2O^3,(SO^3)^3),24HO$ = Alun de chrôme à base d'ammoniaque.

Il existe aussi des aluns de chrôme basiques qui correspondent par leur composition aux aluns basiques d'alumine et de sesqui-oxyde de fer.

Nous décrirons seulement l'alun de chrôme à base de potasse.

---

**ALUN DE CHROME A BASE DE POTASSE.** $(KO,SO^3),(Cr^2O^3,3SO^3),24HO$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| KO. . . . . | 588,93 | . . . . . | 9,43 |
| $Cr^2O^3$. . . . . | 957,00 | . . . . . | 15,32 |
| $4SO^3$. . . . . | 2000,00 | . . . . . | 32,02 |
| 24HO. . . . . | 2700,00 | . . . . . | 43,23 |
| | 6245,93 | | 100,00 |

Ce sel cristallise en beaux octaèdres réguliers, d'un rouge pourpre foncé, qui, vus par transmission, sont d'un rouge-rubis. Il est insoluble dans l'alcool; sa dissolution aqueuse est d'un bleu violet sale; elle reproduit par l'évaporation spontanée le même alun de chrôme; mais à une température de 70 à 80°, elle devient rapidement verte. Alors les deux sulfates qui constituaient l'alun se séparent, ou, ce qui est plus vraisemblable, l'alun change de nature et passe de la modification violette à la modification verte incristallisable. Cette dernière supposition se trouve confirmée par l'expérience suivante. Si l'on traite la masse verte par l'alcool, ce liquide ne dissout qu'une quantité très faible de sulfate de chrôme vert, tandis que si ce dernier sel s'était produit lorsque l'alun a été chauffé à 80°, il se serait entièrement dissous dans l'alcool.

L'acide azotique possède la propriété de ramener à la modification violette l'alun de chrôme vert. (M. H. Lœwel.)

Quand on verse goutte à goutte une dissolution d'alun de chrôme dans

un excès d'ammoniaque caustique, une partie du sesqui-oxyde de chrôme se précipite à l'état d'hydrate d'un vert grisâtre, tandis que l'autre partie reste en dissolution et colore la liqueur en rouge. Le précipité produit par l'ammoniaque diffère de l'oxyde de chrôme vert ordinaire en ce qu'il donne une dissolution violette lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique. La liqueur ne devient verte qu'à une température voisine de son point d'ébullition.

Si l'on décompose l'alun de chrôme par une quantité d'ammoniaque caustique insuffisante pour déterminer la dissolution du précipité, l'hydrate qui se dépose présente une couleur violette tirant sur le gris. Ce précipité, lavé et mis en contact avec un excès d'ammoniaque pendant plusieurs jours, devient d'un violet pur, et forme ensuite avec l'acide sulfurique une dissolution d'un rouge de vin. Ce sulfate, chauffé à 100°, bleuit, mais ne devient pas vert, même après un temps assez long. L'ammoniaque y produit un précipité violet; la dissolution retient du sesqui-oxyde de chrôme et reste rouge. Le carbonate de soude ne trouble ce sulfate rouge qu'au bout de quelque temps, et y forme un précipité violet. Le phosphate de soude y produit un précipité violet qui devient vert par l'ébullition. (M. Hertwig.)

Ces diverses réactions démontrent qu'il existe plusieurs hydrates d'oxyde de chrôme pouvant former, avec les acides, des sels différents; mais quelques points restent encore à éclaircir, et une nouvelle étude des hydrates d'oxyde de chrôme et des modifications que subissent les sels de chrôme sous l'influence de la chaleur présenterait beaucoup d'intérêt.

**Préparation.**

L'alun de chrôme pourrait être préparé en abandonnant à l'évaporation spontanée un mélange de sulfate de chrôme violet et de sulfate de potasse; mais il est plus facile d'obtenir cet alun, en chauffant légèrement le bichromate de potasse avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfureux, ou d'alcool. L'acide sulfureux ou l'alcool enlèvent à l'acide chromique la moitié de son oxygène, et le convertissent en oxyde de chrôme qui s'unit ensuite à l'acide sulfurique et au sulfate de potasse. Voici les proportions qu'il est bon d'observer pour préparer l'alun de chrôme par chacun de ces deux procédés :

1° On mêle 3 parties d'une dissolution saturée de bichromate de potasse avec 1 partie d'acide sulfurique concentré, et l'on fait passer dans la dissolution un courant d'acide sulfureux :

$$KO,2CrO^3 + SO^3 + 3SO^2 + 24HO = (KO,SO^3),\underbrace{(Cr^2O^3,(SO^3)^3)}_{\text{Alun de chrôme.}},24HO.$$

La liqueur laisse déposer au bout de quelques heures des cristaux octaédriques d'alun de chrôme.

2° On dissout à une douce chaleur 150 grammes de bichromate de potasse dans un peu moins d'un litre d'eau, et 250 grammes d'acide sulfurique; on laisse refroidir, puis on ajoute peu à peu au mélange 60 grammes d'alcool, on laisse refroidir lentement, et au bout de vingt-quatre heures on trouve au fond du vase 140 à 160 grammes d'alun de chrôme en cristaux octaédriques.

L'alun de chrôme est employé depuis quelques années en teinture.

### CARBONATE DE SESQUI-OXYDE DE CHROME.

Quand on verse un carbonate soluble dans un sel neutre de sesqui-oxyde de chrôme, il se forme un précipité d'un gris verdâtre qui a pour composition : $(Cr^2O^3)^4,CO^2,HO$.

Ce sel basique se dissout à chaud dans un excès de carbonate alcalin.

Le carbonate neutre de sesqui-oxyde de chrôme n'est pas connu.

### MINÉRAUX DE CHROME.

Les principaux minéraux qui contiennent du chrôme sont :

Le sesqui-oxyde anhydre ;

Le sesqui-oxyde hydraté (wolkonskoïte);

Spinelle rouge ou rubis,

Plusieurs espèces de fer chrômé;

Combinaison d'oxyde de chrôme et d'oxyde de plomb ;

Chromate de plomb;

Chromate de plomb et de cuivre ;

Vanadate de plomb ;

Émeraude verte ;

Diallage;

Serpentines.

Le chrôme fait aussi partie des pierres météoriques.

Le *spinelle rouge* ou *rubis* est un minéral rare; il cristallise en octaèdres réguliers, d'un très beau rouge, transparents et très durs. Sa densité est 3,52.

Il est formé de :

| | |
|---|---|
| Alumine. . . . . | 82,47 |
| Magnésie. . . . . | 8,70 |
| Acide chromique. . . | 6,18 |

Le rubis, chauffé au chalumeau, noircit et redevient presque incolore par le refroidissement.

L'*émeraude* est ordinairement cristallisée en prismes hexaèdres réguliers. Sa densité est 2,6 ; elle est inattaquable par les acides. On connaît

deux variétés d'émeraude : l'une contient de l'oxyde de chrôme, l'autre n'en contient pas.

Voici la composition de ces deux variétés :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Silice. . . . . | 68,50 | 68,35 |
| Glucine. . . . . | 12,50 | 13,13 |
| Alumine . . . . . | 15,75 | 17,60 |
| Oxyde de chrôme. . . . . | 3,00 | » |
| Oxyde de fer. . . . . | 0,10 | 0,72 |
| Oxyde de tantale. . . . . | » | 0,27 |

Le rubis et l'émeraude ne peuvent pas être considérés comme des minerais de chrôme. Le seul minerai de chrôme que l'on exploite est le chromite de fer (fer chrômé), dont nous avons donné la composition en traitant du chromate de potasse.

Les diallages et les serpentines ne renferment ordinairement que des traces d'oxyde de chrôme.

FIN DU TOME DEUXIEME.

# TABLE DES MATIÈRES

## CONTENUES DANS LE TOME DEUXIÈME.


Pages.

**MÉTAUX** . . . . . 1

**GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX** . . . . . 1

Classification des métaux. . . . . 5

Alliages . . . . . 7

**GÉNÉRALITÉS SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES** . . . . . 9

**GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.** . . . . . 16

Phénomènes de la saturation. . . . . 17

Lois relatives à la composition des sels . . . . . 20

Propriétés physiques des sels. . . . . 21

Action de la chaleur sur les sels . . . . . 21

Action de l'électricité sur les sels. . . . . 22

Action des métaux sur les dissolutions salines . . . . . 33

Action hygrométrique de l'air sur les sels . . . . . 34

Action de l'eau sur les sels. . . . . 34

Détermination de la solubilité des sels. . . . . 37

Action des acides sur les sels. — Lois de Berthollet . . . . . 42

Action des bases sur les sels. . . . . 44

Action mutuelle des sels. . . . . 45

Action mutuelle des sels par la voie sèche . . . . . 46

Action mutuelle des sels en présence de l'eau . . . . . 46

Action des sels solubles sur les sels insolubles . . . . . 49

**GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRATES.** . . . . . 50

Combinaisons des acides avec l'eau. . . . . 50

Combinaisons des bases avec l'eau. . . . . 52

Combinaisons des sels avec l'eau. . . . . 52

Déshydratation des acides, des oxydes et des sels . . . . . 53

**PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES, CARACTÈRES DISTINCTIFS ET PRÉPARATION DES PRINCIPAUX GENRES DE SELS** . . . . . 55

Chlorures . . . . . 55

Bromures . . . . . 56

Iodures . . . . . 56

Fluorures. . . . . 58

Hydrofluosilicates. . . . . 58

Hydrofluoborates . . . . . 59

Cyanures . . . . . 59

Sulfures. . . . . 60

Séléniures . . . . . 64

Tellurures . . . . . 64

Phosphures . . . . . 65

Arséniures . . . . . 65

Azotates . . . . . 65

Azotites. . . . . 66
Chlorates. . . . . 67
Perchlorates. . . . . 67
Chlorites. . . . . 68
Hypochlorites . . . . . 69
Bromates . . . . . 69
Iodates . . . . . 70
Periodates . . . . . 70
Sulfates. . . . . 71
Sulfites. . . . . 72
Hyposulfites . . . . . 73
Sels de la série thionique. . . . . 74
Séléniates . . . . . 75
Sélénites . . . . . 76
Tellurates . . . . . 76
Tellurites . . . . . 77
Phosphates . . . . . 78
Phosphites . . . . . 79
Hypophosphites. . . . . 80
Arséniates . . . . . 80
Arsénites . . . . . 81
Carbonates . . . . . 82
Borates. . . . . 83
Silicates . . . . . 84
POTASSIUM. . . . . 85
Sous-oxyde de potassium. . . . . 90
Peroxyde de potassium. . . . . 90
Protoxyde de potassium (potasse) . . . . . 91
Hydrate de potasse. . . . . 92
*Caractères distinctifs des sels de potasse*. . . . . 96
Chlorure de potassium. . . . . 97
Bromure de potassium. . . . . 99
Iodure de potassium. . . . . 99
Fluorure de potassium. . . . . 101
Cyanure de potassium . . . . . 102
Sulfocyanure de potassium. . . . . 104
Séléniocyanure de potassium . . . . . 104
Monosulfure de potassium . . . . . 104
Sulfhydrate de sulfure de potassium . . . . . 106
Polysulfures de potassium. . . . . 107
Pyrophore de Gay-Lussac . . . . . 108
Pyrophore de Homberg. . . . . 108
Sulfocarbonate de potassium . . . . . 109
Phosphures de potassium . . . . . 109
Azotate de potasse. . . . . 110
Azotite de potasse . . . . . 120
Chlorate de potasse. . . . . 120

Perchlorate de potasse . . . . . 124
Chlorite de potasse. . . . . 125
Hypochlorite de potasse . . . . . 125
Bromate de potasse. . . . . 126
Iodate de potasse. . . . . 126
Periodate de potasse. . . . . 126
Cyanate de potasse. . . . . 127
Sulfate neutre de potasse. . . . . 128
Bisulfate de potasse. . . . . 129
Sulfite neutre de potasse . . . . . 130
Bisulfite de potasse. . . . . 130
Hyposulfite de potasse. . . . . 131
Carbonate neutre de potasse. . . . . 131
Bicarbonate de potasse. . . . . 133
Sesquicarbonate de potasse. . . . . 135
ALCALIMÉTRIE . . . . . 135
Détermination du titre pondéral d'une potasse . . . . . 137
Détermination du titre pondéral d'une soude. . . . . 139
Essai des cendres . . . . . 140
Titre d'une dissolution de potasse ou de soude. . . . . 141
Analyses de différents mélanges de sels de potasse et de soude . . . . . 141
Composition des potasses du commerce. . . . . 145
Phosphates de potasse. . . . . 146
Arséniates de potasse . . . . . 146
Arsénite de potasse . . . . . 147
Borate de potasse . . . . . 147
Silicates de potasse. . . . . 147
NITROSULFATES. . . . . 149
SELS SULFAZOTÉS. . . . . 150
SULFOXI-ARSÉNIATES . . . . . 154
ALLIAGES DE POTASSIUM . . . . . 154
SODIUM . . . . . 156
Oxydes de sodium . . . . . 157
Protoxyde de sodium (soude). . . . . 157
*Caractères distinctifs des sels de soude.* . . . . . 158
Chlorure de sodium . . . . . 158
Bromure de sodium . . . . . 170
Iodure de sodium . . . . . 170
Fluorure de sodium. . . . . 170
Cyanure de sodium . . . . . 171
Monosulfure de sodium . . . . . 171
Azotate de soude. . . . . 172
Sulfate de soude. . . . . 173
Bisulfate de soude . . . . . 179
Sulfite de soude . . . . . 179
Hyposulfite de soude. . . . . 180

Chlorate de soude . . . . . 181
Iodate de soude . . . . . 182
Periodate de soude. . . . . 182
Carbonate de soude . . . . . 182
Bicarbonate de soude. . . . . 189
Sesquicarbonate de soude. . . . . 190
Carbonate double de potasse et de soude. . . . . 191
Phosphate neutre de soude. . . . . 192
Phosphate acide de soude . . . . . 193
Phosphate de soude basique . . . . . 193
Pyrophosphate de soude . . . . . 193
Métaphosphate de soude. . . . . 194
Arséniate neutre de soude. . . . . 194
Biborate de soude (borax). . . . . 194
Borate neutre de soude. . . . . 196
Borates acides de soude . . . . . 196
Essai des borax du commerce. . . . . 197
Silicate de soude. . . . . 198
Outremer. . . . . 199
Alliages de sodium. . . . . 201
COMBINAISONS AMMONIACALES. . . . . 203
Théorie de l'ammonium. . . . . 204
Objections a la théorie de l'ammonium . . . . . 206
Hydrure ammoniacal de mercure (amalgame d'ammonium). . . . . 207
*Propriétés générales et caractères distinctifs des sels ammoniacaux.* . . 209
Chlorhydrate d'ammoniaque . . . . . 210
Bromhydrate et iodhydrate d'ammoniaque. . . . . 213
Fluorhydrate d'ammoniaque. . . . . 213
Cyanhydrate d'ammoniaque . . . . . 214
Sulfocyanhydrate d'ammoniaque . . . . . 214
Sulfocyanhydrate d'ammoniaque hydrosulfuré . . . . . 214
Sulfhydrates d'ammoniaque . . . . . 216
Sulfhydrate d'ammoniaque monosulfuré . . . . . 216
Sulfhydrate d'ammoniaque trisulfuré. . . . . 217
Sulfhydrate d'ammoniaque quadrisulfuré. . . . . 217
Sulfhydrate d'ammoniaque sextisulfuré. . . . . 218
Sulfosels ammoniacaux. . . . . 218
Sulfocarbonate d'ammoniaque . . . . . 218
Azotate d'ammoniaque. . . . . 218
Azotite d'ammoniaque. . . . . 220
Sulfate neutre d'ammoniaque. . . . . 220
Bisulfate d'ammoniaque . . . . . 222
Carbonate neutre d'ammoniaque. . . . . 222
Carbonate d'ammoniaque anhydre . . . . . 222
Sesquicarbonate d'ammoniaque. . . . . 223
Bicarbonate d'ammoniaque. . . . . 225
Phosphate neutre d'ammoniaque. . . . . 226

Biphosphate d'ammoniaque. . . . . 226
Sous-phosphate d'ammoniaque . . . . . 226
Phosphate ammoniaco-sodique. . . . . 227
Arséniates d'ammoniaque . . . . . 228
Borates d'ammoniaque . . . . . 228
COMBINAISONS DES ACIDES ANHYDRES AVEC L'AMMONIAQUE. — AMIDES . . 228
Sulfamide . . . . . 228
Sulfate d'ammoniaque anhydre. . . . . 229
Sulfate d'ammoniaque acide et anhydre. . . . . 230
Sulfites d'ammoniaque anhydres. . . . . 230
Carbamide. . . . . 231
Phosphamide. — Biphosphamide. — Phospham . . . . . 231
SELS AMMONIÉS. . . . . 232
COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE AVEC DIFFÉRENTS COMPOSÉS BINAIRES. . 233
Protochlorure de soufre ammoniacal. . . . . 233
Perchlorure de soufre ammoniacal . . . . . 233
Perchlorure de phosphore ammoniacal. . . . . 233
Protochlorure de phosphore ammoniacal. . . . . 234
LITHIUM. . . . . 235
Oxyde de lithium (lithine). . . . . 235
*Caractères distinctifs des sels de lithine*. . . . . 235
Préparation des sels de lithine. . . . . 236
Principaux sels de lithine . . . . . 236
BARYUM. . . . . 237
Protoxyde de baryum (baryte). . . . . 237
Bi-oxyde de baryum . . . . . 240
*Caractères distinctifs des sels de baryte*. . . . . 241
Chlorure de baryum. . . . . 241
Bromure de baryum . . . . . 243
Iodure de baryum . . . . . 243
Fluorure de baryum. . . . . 243
Sulfure de baryum . . . . . 243
Phosphure de baryum. . . . . 244
Azotate de baryte. . . . . 244
Sulfate de baryte. . . . . 245
Phosphate de baryte. . . . . 246
Carbonate de baryte . . . . . 247
STRONTIUM . . . . . 248
Protoxyde de strontium (strontiane). . . . . 248
Bi-oxyde de strontium. . . . . 248
*Caractères distinctifs des sels de strontiane*. . . . . 249
Chlorure de strontium . . . . . 249
Bromure de strontium. . . . . 250
Sulfures de strontium . . . . . 250
Azotate de strontiane . . . . . 251
Sulfate de strontiane. . . . . 251
Carbonate de strontiane . . . . . 252

CALCIUM. . . . . 253
Protoxyde de calcium (chaux). . . . . 253
Bi-oxyde de calcium . . . . . 257
*Caractères distinctifs des sels de chaux* . . . . . 257
Chlorure de calcium . . . . . 258
Oxychlorure de calcium . . . . . 259
Fluorure de calcium . . . . . 260
Monosulfure de calcium. . . . . 261
Bisulfure de calcium . . . . . 261
Pentasulfure de calcium . . . . . 261
Phosphure de calcium . . . . . 262
Azotate de chaux. . . . . 262
Hypochlorite de chaux. . . . . 262
CHLOROMÉTRIE. . . . . 265
Sulfate de chaux anhydre . . . . . 269
Sulfate de chaux hydraté. . . . . 269
Sulfite de chaux . . . . . 274
Hyposulfite de chaux. . . . . 274
Carbonate de chaux. . . . . 274
Carbonate de chaux hydraté . . . . . 278
Carbonate double de chaux et de soude. . . . . 279
Phosphate de chaux basique . . . . . 279
Phosphate neutre de chaux . . . . . 280
Phosphate acide de chaux . . . . . 280
Silicate de chaux. . . . . 280
Aluminate de chaux . . . . . 281
MAGNÉSIUM. . . . . 282
Magnésie. . . . . 282
*Caractères distinctifs des sels de magnésie* . . . . . 284
Chlorure de magnésium . . . . . 285
Bromure de magnésium . . . . . 286
Iodure de magnésium . . . . . 286
Sulfure de magnésium . . . . . 286
Azotate de magnésie. . . . . 287
Sulfate de magnésie . . . . . 287
Carbonate neutre de magnésie . . . . . 289
Carbonate de magnésie basique. . . . . 290
Dolomie . . . . . 291
Phosphates de magnésie . . . . . 291
Phosphate d'ammoniaque et de magnésie. . . . . 292
Arséniate d'ammoniaque et de magnésie . . . . . 293
Borates de magnésie . . . . . 293
Silicates de magnésie. . . . . 294
ALUMINIUM . . . . . 295
Oxyde d'aluminium (alumine). . . . . 296
Alumine anhydre. . . . . 296
Alumine hydratée . . . . . 298

Aluminate de potasse . . . . . 299
Aluminate de chaux (*voy.* page 281).
Aluminate de magnésie. . . . . 299
*Caractères distinctifs des sels d'alumine* . . . . . 299
Chlorure d'aluminium. . . . . 300
Sulfure d'aluminium. . . . . 301
Sulfates d'alumine. . . . . 301
Sulfate neutre d'alumine . . . . . 302
Sulfates d'alumine basiques. . . . . 303
Aluns . . . . . 303
Alun de potasse . . . . . 304
Alun basique. . . . . 308
Alun d'ammoniaque. . . . . 309
Silicates d'alumine . . . . . 309
Feldspath . . . . . 309
Kaolin. . . . . 311
Argiles. . . . . 312
Marnes. . . . . 314
Ocres . . . . . 314
Terre à foulon. . . . . 314
COMPOSITION DES SILICATES QUI FORMENT LES PRINCIPALES ROCHES. . . 315
GLUCINIUM . . . . . 316
Oxyde de glucinium (glucine). . . . . 316
*Caractères distinctifs des sels de glucine.* . . . . . 317
Chlorure de glucinium. . . . . 318
Sulfure de glucinium. . . . . 318
Sulfate de glucine . . . . . 318
Carbonate de glucine. . . . . 318
ZIRCONIUM . . . . . 319
Oxyde de zirconium (zircone). . . . . 319
*Caractères distinctifs des sels de zircone.* . . . . . 321
THORIUM OU THORINIUM . . . . . 322
Oxyde de thorium (thorine). . . . . 322
*Caractères distinctifs des sels de thorine.* . . . . . 323
YTTRIUM. — ERBIUM. — TERBIUM. . . . . 324
Oxyde d'yttrium (yttria). . . . . 324
*Caractères communs aux mélanges des sels d'yttria, d'erbine et de terbine* . . . . . 325
Séparation des oxydes d'yttrium, d'erbium et de terbium. . . . . 325
CÉRIUM. — LANTHANE. — DIDYME . . . . . 327
*Caractères communs aux mélanges des sels de cérium, de lanthane et de didyme* . . . . . 327
Protoxyde de cérium. . . . . 328
Sesqui-oxyde de cérium . . . . . 328
Carbure de cérium. . . . . 329
Protosulfure de cérium. . . . . 329
Sulfates de cérium . . . . . 329

Oxyde et sels de lanthane. . . . . 330
Oxyde et sels de didyme. . . . . 331
Séparation des oxydes de cérium, de lanthane et de didyme . . . . . 332
**POUDRE A TIRER** . . . . . 335
Composition de la poudre . . . . . 335
Propriétés de la poudre . . . . . 335
Préparation des matières premières. . . . . 341
Fabrication de la poudre. . . . . 343
I. Procédé des pilons. . . . . 343
II. Procédé des tonnes . . . . . 346
III. Procédé des meules. . . . . 350
IV. Procédé révolutionnaire. . . . . 353
V. Procédé de Berne (poudre ronde) . . . . . 353
Radoub des poudres . . . . . 354
Épreuves balistiques et physiques des poudres . . . . . 354
Analyse de la poudre. . . . . 358
**VERRE**. . . . . 360
Propriétés générales du verre . . . . . 360
Composition des principales espèces de verre. . . . . 363
Analyse du verre . . . . . 364
Fabrication du verre. . . . . 366
Verre de Bohême . . . . . 367
Crown-glass . . . . . 368
Verre a vitres. . . . . 368
Verre a glaces . . . . . 369
Verre a bouteilles . . . . . 370
Verre a pivette . . . . . 371
Cristal . . . . . 372
Verres colorés. . . . . 374
Émail. . . . . 376
Verres de Venise. — Verres filigranés . . . . . 377
Millefiori. . . . . 377
Flint-glass. . . . . 377
Strass incolore. . . . . 378
Strass colorés . . . . . 378
Aventurine . . . . . 379
Hyalithe . . . . . 379
*Peinture sur verre* . . . . . 380
**POTERIES** . . . . . 381
Généralités sur les poteries. . . . . 381
Préparation des pâtes . . . . . 381
Façonnage. . . . . 383
Vernis. . . . . 384
Cuisson des pâtes . . . . . 385
Décoration des poteries. . . . . 386
Différentes espèces de poteries . . . . . 390
I. Terres cuites . . . . . 390

Briques . . . . . 390
Tuiles, carreaux, etc. . . . . 391
Creusets. . . . . 391
Alcarazas . . . . . 392
II. Poteries communes. . . . . 392
III. Faïence commune ou italienne, à couverte opaque. . . . . 393
IV. Faïence fine ou anglaise, à couverte transparente . . . . . 394
V. Grès . . . . . 394
VI. Porcelaine dure ou chinoise . . . . . 395
VII. Porcelaine tendre. . . . . 397
Porcelaine tendre française. . . . . 397
Porcelaine de Tournay. . . . . 398
Porcelaine tendre anglaise. . . . . 399
**PIERRES A BATIR** . . . . . 400
**MORTIERS** . . . . . 402
Mortiers à chaux non hydraulique, ou mortiers ordinaires. . . . . 402
Chaux hydrauliques . . . . . 403
Théorie du durcissement de la chaux hydraulique. . . . . 404
Analyse des calcaires. . . . . 405
Ciment romain. . . . . 406
Chaux hydraulique artificielle. . . . . 407
Mortiers hydrauliques . . . . . 408
Béton . . . . . 410
**MASTICS**. . . . . 411
Mastics s'appliquant à froid. . . . . 411
Mastics s'appliquant à chaud. . . . . 412
MANGANÈSE. . . . . 413
Protoxyde de manganèse . . . . . 414
Oxyde rouge de manganèse . . . . . 415
Sesqui-oxyde de manganèse . . . . . 416
Bi-oxyde ou peroxyde de manganèse. . . . . 417
Acide manganique. — Manganates. . . . . 419
Manganate de potasse . . . . . 420
Acide permanganique . . . . . 421
Permanganate de potasse. . . . . 422
*Caractères distinctifs des sels de protoxyde de manganèse*. . . . . 423
*Caractères distinctifs des sels de sesqui-oxyde de manganèse*. . . . . 425
Chlorure de manganèse . . . . . 426
Sesquichlorure de manganèse. . . . . 427
Perchlorure et perfluorure de manganèse. . . . . 428
Cyanure de manganèse. . . . . 428
Sulfure de manganèse . . . . . 429
Bisulfure de manganèse . . . . . 430
Phosphure de manganèse. . . . . 430
Arséniure de manganèse . . . . . 430
Carbure de manganèse. . . . . 430
Siliciure de manganèse. . . . . 430

Sulfate de protoxyde de manganèse. . . . . 430
Sulfate de sesqui-oxyde de manganèse . . . . . 432
Hyposulfate de manganèse . . . . . 432
Carbonate de manganèse. . . . . 432
Phosphate de manganèse. . . . . 433
Silicates de manganèse. . . . . 433
MINERAIS DE MANGANÈSE . . . . . 433
Manganèse barytique. . . . . 433
ESSAI DES OXYDES DE MANGANÈSE. . . . . 434
FER . . . . . 440
Fer pur . . . . . 440
Fer du commerce . . . . . 441
Protoxyde de fer. . . . . 445
Sesqui-oxyde ou peroxyde de fer. . . . . 445
Ferrites de potasse et de soude. . . . . 447
Ferrite de chaux. . . . . 448
Ferrite de zinc. . . . . 448
Oxyde de fer magnétique. . . . . 449
Oxyde de fer des battitures. . . . . 450
Acide ferrique. — Ferrates. . . . . 450
Azoture de fer. . . . . 451
Carbures de fer. . . . . 452
*Caractères distinctifs des sels de protoxyde de fer* . . . . . 452
*Caractères distinctifs des sels de sesqui-oxyde de fer*. . . . . 454
Protochlorure de fer. . . . . 455
Sesquichlorure de fer. . . . . 456
Bromures de fer . . . . . 457
Iodures de fer. . . . . 457
Fluorures de fer. . . . . 457
Protocyanure de fer . . . . . 458
Sesquicyanure de fer. . . . . 458
Cyanure de fer magnétique. . . . . 458
COMBINAISONS DES CYANURES DE FER AVEC LES AUTRES CYANURES . . . 459
Acide hydroferrocyanique . . . . . 460
Généralités sur les cyanoferrures. . . . . 461
Cyanoferrure de potassium. . . . . 462
Cyanoferrure de sodium . . . . . 469
Hydroferrocyanate d'ammoniaque . . . . . 469
Cyanoferrure de baryum . . . . . 469
Cyanoferrure de calcium. . . . . 469
Cyanoferrure de magnésium . . . . . 469
Acide hydroferricyanique. . . . . 470
Généralités sur les cyanoferrides. . . . . 471
Cyanoferride de potassium . . . . . 471
Cyanoferride de sodium . . . . . 472
Cyanoferride de baryum . . . . . 472
Cyanoferride de calcium . . . . . 472

Cyanoferride de magnésium . . . . . 473
Hydroferricyanate d'ammoniaque. . . . . 473
Bleu de Prusse. . . . . 473
Acide nitroprussique. . . . . 478
Nitroprussiates. . . . . 478
Sous-sulfures de fer . . . . . 480
Protosulfure de fer. . . . . 480
Sesquisulfure de fer . . . . . 481
Bisulfure de fer . . . . . 481
Pyrite magnétique . . . . . 483
Persulfure de fer. . . . . 483
Phosphure de fer . . . . . 484
Arséniures de fer. . . . . 484
Borure de fer . . . . . 484
Siliciure de fer. . . . . 485
Alliage de manganèse et de fer. . . . . 485
Azotate de protoxyde de fer . . . . . 485
Azotate de sesqui-oxyde de fer. . . . . 486
Sulfate de protoxyde de fer. . . . . 486
Sulfate de sesqui-oxyde de fer . . . . . 489
Sulfates de peroxyde de fer basiques. . . . . 490
Aluns de fer . . . . . 490
Sulfate de fer formé par l'oxyde magnétique . . . . . 491
Sulfite et hyposulfite de protoxyde de fer. . . . . 491
Carbonate de fer. . . . . 492
Phosphate de protoxyde de fer. . . . . 493
Phosphates de sesqui-oxyde de fer. . . . . 493
Arséniate de protoxyde de fer . . . . . 493
Arséniates de peroxyde de fer . . . . . 494
Arsénites de fer . . . . . 494
Borate de protoxyde de fer. . . . . 494
Borate de sesqui-oxyde de fer . . . . . 494
Silicates de fer. . . . . 494
Minéraux de fer . . . . . 495
Fer natif. . . . . 496
Peroxyde de fer anhydre. . . . . 498
Peroxyde de fer hydraté . . . . . 499
Oxyde de fer magnétique. . . . . 500
Sulfures de fer. . . . . 501
Phosphates de fer . . . . . 501
Silicates de fer. . . . . 501
Carbonate de fer . . . . . 501
Métallurgie du fer. . . . . 502
Préparation des minerais. . . . . 503
Méthode catalane. . . . . 504
Fabrication de la fonte. . . . . 506
Théorie du haut fourneau. . . . . 510

Emploi des gaz des hauts fourneaux. . . . . 517
Affinage de la fonte au petit foyer . . . . . 519
Affinage de la fonte à la houille par le procédé anglais . . . . . 522
Fabrication de la tôle . . . . . 525
Fabrication du fil de fer . . . . . 525
Différentes espèces de fonte . . . . . 526
Fonte noire . . . . . 528
Fonte grise . . . . . 528
Fonte blanche . . . . . 529
Fabrication des objets moulés en fonte . . . . . 530
Aciers. . . . . 532
Acier naturel . . . . . 534
Acier de cémentation . . . . . 535
Acier fondu . . . . . 537
Acier damassé. . . . . 537
Analyse des fontes et des aciers . . . . . 538
Essai des minerais de fer . . . . . 540
Statistique de la production du fer. . . . . 546
CHROME. . . . . 548
Protoxyde de chrôme . . . . . 549
Deutoxyde de chrôme . . . . . 549
Bi-oxyde de chrôme . . . . . 549
Sesqui-oxyde de chrôme . . . . . 550
Sesqui-oxyde de chrôme anhydre. . . . . 550
Sesqui-oxyde de chrôme hydraté. . . . . 552
Acide chromique. . . . . 553
Combinaison d'acide chromique et d'acide sulfurique. . . . . 555
Chromates. . . . . 556
Chromate neutre de potasse . . . . . 556
Bichromate de potasse . . . . . 558
Trichromate de potasse . . . . . 559
Bichromate de chlorure de potassium . . . . . 559
Acide perchromique. . . . . 560
*Caractères distinctifs des sels de protoxyde de chrôme* . . . . . 560
*Caractères distinctifs des sels de sesqui-oxyde de chrôme*. . . . . 561
Protochlorure de chrôme . . . . . 561
Sesquichlorure de chrôme. . . . . 562
Chlorhydrate de sesqui-oxyde de chrôme. . . . . 563
Bichlorure de chrôme . . . . . 565
Bichromate de perchlorure de chrôme, ou acide chlorochromique. . . 566
Perfluorure de chrôme. . . . . 567
Cyanures de chrôme . . . . . 567
Protosulfure de chrôme . . . . . 568
Sesquisulfure de chrôme. . . . . 568
Azoture de chrôme. . . . . 569
Phosphure de chrôme. . . . . 569
Azotate de sesqui-oxyde de chrôme . . . . . 569

Sulfate neutre de sesqui-oxyde de chrôme . . . . . 569
Alun de chrôme à base de potasse . . . . . 571
Carbonate de sesqui-oxyde de chrôme . . . . . 573
MINÉRAUX DE CHRÔME. . . . . 573

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.